

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-186235

(P2003-186235A)

(43) 公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ナマコト [*] (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 J
5/10		5/10	B 2 H 0 3 J
9/087		21/00	3 5 0 2 H 0 6 8
21/00	3 5 0	9/08	3 8 4
			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-389232(P2001-389232)

(22) 出願日 平成13年12月21日(2001.12.21)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 友寄 誠之

東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AB03 AB06 EA05

2H035 CA07 CB02

2H068 AA54 AA58 CA32

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は上記問題を解決し、形状因子や粒度分布を制御し、小粒径化されたトナーを用いて、十分に高画質の電子写真画像を提供できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【解決手段】 円筒度5〜40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、50%体積粒径(D_v50)と50%個数粒径(D_p50)の比(D_v50/D_p50)が1.0〜1.15であり、体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径(D_v75)と個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径(D_p75)の比(D_v75/D_p75)が1.0〜1.20であり、且つ粒径が0.7×(D_p50)以下のトナーの個数が10個数%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

(2) 003-186235 (P2003-186235A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0～1.15であり、体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0～1.20であり、且つ粒径が0.7 \times (Dp50)以下のトナーの個数が10個数%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記トナーの50%体積粒径(Dv50)が2 μ m～8 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 前記トナーが少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られる着色粒子から得られることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 前記トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で塩析/融着させて得られる着色粒子から得られることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項5】 円筒状基体の内径に保持部材を挿入押圧し、且つ内部より把持した円筒状基体を、外径基準でインロー加工した後、円筒状基体の両端を把持手段で把持して、インロー加工部の内径基準で基体表面の切削加工を行った円筒状基体上に感光層を形成して円筒度5～40 μ mの円筒状電子写真感光体を作製し、該円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0～1.15であり、体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0～1.20であり、且つ粒径が0.7 \times (Dp50)以下のトナーの個数が10個数%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機やプリンター等に用いられる画像形成方法及び画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の画像形成方法は近年のデジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流と成ってきている。デジタル方式の画像形成方法は400dpi(1インチ=2.54cm当たりのドット数)等の1画素の小さなドット画像を顕像化するこ

とを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。特に、近年では複写機の小型化、高解像度化、フルカラー化の要望やプリンターの場合は解像度の向上が強まっており、高解像度などの高精度の要求される場合には、より一層の高画質技術が要求されている。

【0003】このような高画質化の要求に対して、トナーの形状因子や粒度分布を制御し、トナーを小粒径化する研究が進められている。トナーの形状分布や粒度分布をシャープし、トナーを小粒径化することにより、解像力の向上、微細な階調表現力の向上等により高画質化が実現使用とする開発がなされている。しかしながら小粒径トナーを用いた高画質化は当初予想した程には効果が上がらず、却って小粒径トナーを用いたことによる問題が生ずることがある。クリーニングにおける問題は一つであり、トナーの小粒径化によりトナーの感光体への付着力が見かけ上大きくなって、クリーニングが困難になるという問題がある。特に、小粒径トナーを作るのに有効な方法である造粒重合法により作られたトナーは、小粒径であることに加えて粒子が球形に近いものとなるために、クリーニングブレードで感光体をクリーニングするクリーニング工程において、トナーが感光体とクリーニングブレードのエッジの間を通り抜けるいわゆる「スリ抜け」が生じてクリーニング不良となる傾向が強い。

【0004】かかる問題を解決するために、電子写真画像形成装置を構成するプロセス手段の精度を向上させることが重要になる。特に、感光体表面と現像器、転写器、クリーナなどとの間の位置関係をより厳密に構成することが要求されている。これらの位置規定が本来の位置からずれると、以下に示すような画像欠陥が発生しやすい。

【0005】即ち、

①感光体と露光器の位置ズレはレーザ光の露光焦点が甘くなり、解像度低下の原因となる。

【0006】②感光体と現像器の位置(Dsd)の位置ズレは、カブリの発生、画像濃度の低下、解像度の低下の原因となる。

【0007】③感光体と転写装置の位置ズレは転写画像にかすれやつぶれ等といった画質低下の原因となる。

【0008】④感光体とクリーニングブレードの位置ズレはブレード圧の変化を伴い、クリーニング不良や、感光体の耐久性の劣化の原因となる。

【0009】上記の如く、感光体とその周辺の画像形成部材の位置関係のズレは電子写真画像の画質に大きな影響をもたらす。この位置関係を決定する要因の1つが感光体の位置精度であることは想像に難くないことがわかる。そして、感光体を円筒状基体を用いて作製する場合は該円筒状基体の円筒度がこれらの位置関係の精度を規定する重要な因子であることが判明した。

(3) 003-186235 (P2003-186235A)

【0010】本発明は上記した電子写真画像の高画質化の要求に対して、トナーの形状因子や粒度分布と円筒状基体を用いた感光体の画像形成装置の位置精度との関係の重要性に着目し検討した結果成されたものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記問題を解決し、形状因子や粒度分布を制御し、小粒径化されたトナーを用いて、十分に高画質の電子写真画像を提供できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記問題を解決するために検討を重ねた結果、以下の構成のいずれかをとることにより本発明の目的を達成出来ることを見出した。

【0013】即ち、

1. 円筒度 $5\sim 40\mu\text{m}$ の円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、50%体積粒径($Dv50$)と50%個数粒径($Dp50$)の比($Dv50/Dp50$)が $1.0\sim 1.15$ であり、体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径($Dv75$)と個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径($Dp75$)の比($Dv75/Dp75$)が $1.0\sim 1.20$ であり、且つ粒径が $0.7\times(Dp50)$ 以下のトナーの個数が10個数%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【0014】2. 前記トナーの50%体積粒径($Dv50$)が $2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ であることを特徴とする前記1に記載の画像形成方法。

【0015】3. 前記トナーが少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られる着色粒子から得られることを特徴とする前記1又は2に記載の画像形成方法。

【0016】4. 前記トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で塩析/融着させて得られる着色粒子から得られることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0017】5. 円筒状基体の内径に保持部材を挿入押圧し、且つ内部より把持した円筒状基体を、外径基準でインロー加工した後、円筒状基体の両端を把持手段で把持して、インロー加工部の内径基準で基体表面の切削加工を行った円筒状基体上に感光層を形成して円筒度 $5\sim 40\mu\text{m}$ の円筒状電子写真感光体を作製し、該円筒状電子写真感光体上に形成された潜像を、50%体積粒径($Dv50$)と50%個数粒径($Dp50$)の比($Dv50/Dp50$)が $1.0\sim 1.15$ であり、体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径($Dv75$)と個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径($Dp75$)の比($Dv75/Dp75$)が $1.0\sim 1.20$ であり、且つ粒径が $0.7\times(Dp50)$ 以下のトナーの

個数が10個数%以下であるトナーを用いた現像剤により現像することを特徴とする画像形成方法。

【0018】6. 前記1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の円筒度とは、JIS規格(B0621-1984)による。即ち、円筒基体を2つの同軸の幾何学的円筒で挟んだとき、同軸2円筒の間隔が最小となる位置の半径の差で表し、本発明では該半径の差を μm で表す。

【0020】本発明の円筒状電子写真感光体(以下、電子写真感光体又は感光体とも云う)の円筒度は $5\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $7\sim 30\mu\text{m}$ 、更には $7\sim 27\mu\text{m}$ が良い。 $40\mu\text{m}$ より大きいと上記①～④のような悪い結果を生じる。 $5\mu\text{m}$ より小さくすると、収率が悪くなりコスト的に不利となる。但し、前記電子写真感光体の円筒度は、実質的に画像形成を行う領域の円筒度を意味し、画像形成を行わない両端の感光層膜厚の変動領域は除く。

【0021】本発明の円筒度の測定方法は円筒状基体の両端10mmの2点、中心部、両端と中心部の間を3等分した点の4点、計7点の真円度を測定し求める。測定器は非接触万能ロール径測定機(株)ミツトヨ製を用いた。

【0022】本発明のインロー加工とは円筒状基体の内部を切削加工し、基体内面に段差(部材を取り付ける等のため)等の加工面を形成する加工を意味し、例えば、円筒状基体を回転させながら、切削バイトを当接し、送り移動し加工する。

【0023】本発明のインロー加工は円筒状基体の両端にフランジを取り付ける段差を形成することを主たる目的にしているため、円筒状基体の両端に基体軸方向長さ $d\text{mm}$ の段差(本発明のインロー長さ)を形成する。本発明では円筒状基体長さ(軸方向)を $L\text{mm}$ 、保持部材の長さ(軸方向)を $D\text{mm}$ とすると、保持部材の長さ D は下記の範囲にあることが好ましい。

【0024】 $1/2\times L\leq D<L-2d$

D が $1/2\times L$ より小さいと、インロー加工の時に、基体両端が独楽状に振れやすく、加工精度が劣化しやすい。 D が $L-2d$ 以上になると、インロー加工部の空間が十分でなく、加工作業が困難となる。

【0025】本発明の保持部材とはインロー加工等の円筒状基体の加工時に、振動を抑制し、基体の形状変形を防止するために、円筒状基体内径に挿入圧接する部材を云う。

【0026】本発明の外径基準とは円筒状基体の外表面円筒の中心軸を基準軸とすることを云う。

【0027】本発明のインロー加工部の内径基準とはインロー加工で形成された円筒内径の中心軸を基準軸とすることを云う。

【0028】

(4) 003-186235 (P2003-186235A)

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて、本発明を感光体を詳細に説明する。

【0029】図1は本発明による電子写真感光体10の概略正面図で、円筒状基体11と、その両側開口部である端部12、13に設けられたフランジ14、15からなり、円筒状基体11の表面には感光層16が形成されている。また、電子写真感光体10の中心にはシャフト17が円筒状基体11の軸Cと一致するように配設され、電子写真感光体10を回転可能なものとしている。

【0030】円筒状基体11は、アルミニウムもしくはアルミニウム系合金などの導電性金属で形成したものが用いられ、内部が中空の円筒状に加工されている。例えばアルミニウム系合金を用いた場合には、延伸加工および/または切削加工を施すことで円筒状とされる。

【0031】フランジ14、15は、円筒状基体11の両端部内面に嵌合して円筒状基体11を円柱状のものにする円盤状とされ、その中心には孔18が形成されている。また、一方のフランジ14にはその外周に歯車14aが形成されており、電子写真感光体10の回転を制御し得るものとしている。

【0032】シャフト17は、断面が正方形等の矩形形状、十字状、円状等とした金属、プラスチック等を用いた棒状のものとされ、湾曲等の変形が少ない材料が用いられる。また、シャフト17はフランジ14、15に形成された孔18を通して固定され、これにより電子写真感光体10の回転を支える軸となる。

【0033】感光層16は、有機光導電体(OPC)感光層などの光電効果を有する光導電物質からなる。

【0034】本発明の電子写真感光体を作製する為には、まず前記円筒状基体11の円筒度を5~40μmに作製することが必要である。

【0035】図2は、本発明にかかる円筒状基体の製造工程について説明するために(a)、(b)の工程順に示したものである。まず最初に図2(a)に示すような中空円筒状の円筒状基体11を準備する。円筒状基体11としては、例えば延伸加工により肉厚が2mmで外径が100mmφとしたアルミニウム合金を用いることができる。

【0036】図2(a)は基体内部に保持部材3を挿入させ、インロー加工として切削バイトで加工している図である。端部には内側に段差を設けるようにインロー加工を施す。この箇所においては、外径は変わらないものの段差分だけ肉厚を薄くして内径を大きくした薄肉部(インロー加工部)12a、13aが形成される。

【0037】本発明ではこのインロー加工に際して、円筒状基体を保持部材と圧力可変手段4により、内部より把持して、該保持部材を貫通する中心軸19の周りにモーター20、21により円筒状基体を回転駆動させて、旋削刀具22を基体内部に当接し、インロー加工を行う。即ち、円筒状基体を内部より把持することにより、

該表面を傷つけないようにすることを特徴とする。

【0038】次に、該インロー加工された円筒状基体を用いて該表面の切削加工を行う。即ち、図2(b)は前記インロー加工により形成された内径を持つ円筒状基体の両端のインロー部を握持用爪23の開閉に無摺動式開閉チャック(藤井精密工業株式会社製、エアーバールンチャック、クラフトグラフィー、ダイナミックツール株式会社製ダイアフラムチャック)24、25を用いて握持し、インロー加工部の内径基準で基体表面を切削加工している図である。

【0039】以上のような円筒状基体の加工方法を採用することにより、外径円筒度が5~40μmの電子写真感光体用円筒状基体を作製することができる。26は切削刀具である。

【0040】前記保持部材としては、インロー加工時の振動を抑制し、形状を保持するために、強度の強い剛性部材の場合が好ましい。該剛性部材としては、ステンレス、真鍮等の金属やセラミックス等が良い。又、該保持部材には接触圧力可変手段等が装備されているものが良い。以下、該剛性部材を円筒状基体の内径に挿入押圧する方法について説明する。

【0041】図3(a)は保持部材3の斜視図である。図3(b)は保持部材の圧力可変手段4を示す断面図である。3-1~3-8は各々断面が扇型をした保持部材の部品であり、各部品が図示されていない緩い連結、例えばバネで結合されて、保持部材全体を構成し、保持部材の外周は円筒状基体内面に接触するよう円筒状を形成している。保持部材の中心部は図3(b)に示すように圧力可変手段4として、テーバーの付いた中心棒4-1が出し入れ出来るような環を形成している。図3(b)に示すように中心棒4-1を挿入することにより、保持部材は外側に拡がり、円筒状基体を押圧しながら保持する事になる。押圧したときの圧力の調整はこの中心棒4-1の挿入深さで調整される。

【0042】保持部材としては上記剛性部材の代わりに、硬質ウレタン、ゴム等の弾性部材を用いることも可能である。

【0043】又、上記中心棒4-1は保持部材を貫通する中心軸19を有し、この中心軸の周りに円筒状基体を回転駆動させてインロー加工を行う。

【0044】次に、基体を洗浄後、図4に示すように、円筒状基体11の外側表面に感光層16を塗布形成する。

【0045】次に、感光層が形成された円筒状基体にはフランジ14、15が取り付けられる。フランジ14、15は円盤状とされ、円筒状基体11の外径と略等しい外径を有し、円筒状基体11に取り付けられて蓋となる外側部分と、それよりも外径の小さな内側部分とからなり、その中心には孔18が形成されている。外径の小さな内側部分は、その外径が前記インロー加工で形成され

(5) 003-186235 (P2003-186235A)

た薄肉部12a, 13aの内径と等しいか若しくは若干大きなものとされている。フランジ14, 15の外径の小さな内側部分は円筒状基体11の薄肉部12a, 13aに嵌合する。これにより円筒状基体11の端部にフランジ14, 15が蓋をするように固定される。このとき、フランジ14, 15を取り付けた状態において、円筒状基体11の軸Cを中心とした円筒度が $5\sim 40\mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、一方のフランジ14の外周部分には歯車14aが形成されている。また、フランジの中央部にはシャフトを固定するための孔18が設けられている。

【0046】次に、本発明の電子写真感光体の感光体構成について記載する。本発明の円筒状基体を用いた感光体としてはセレンやアモルファスシリコン等を用いた無機感光体にも適用できるが、コストや環境適性から有機電子写真感光体（有機感光体とも云う）に適用することが好ましい。本発明において、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要な不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能のいずれか一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0047】有機感光体の層構成は、特に限定はないが、電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層（電荷発生と電荷輸送の機能を同一層に有する層）等の感光層とその上に保護層を塗設した構成をとるのが好ましい。

【0048】円筒状基体
本発明の円筒状基体の材質としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラムが好ましい。円筒状基体としては常温で比抵抗 $10^3\Omega\text{cm}$ 以下が好ましい。

【0049】中間層
本発明においては導電性円筒状基体と感光層の間に、バリエーション機能を備えた中間層を設けることもできる。

【0050】本発明においては導電性支持体と前記感光層のとの接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層（下引層も含む）を設けることもできる。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら下引樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の膜厚は $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましい。

【0051】又本発明に最も好ましく用いられる中間層はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜

厚は、 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ が好ましい。

【0052】感光層

本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層（CGL）と電荷輸送層（CTL）に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取ることに伴う繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層（CGL）、その上に電荷輸送層（CTL）の構成をとることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体構成である。

【0053】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。

電荷発生層

電荷発生層には電荷発生物質（CGM）を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0054】電荷発生物質（CGM）としては公知の電荷発生物質（CGM）を用いることができる。例えばフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを用いることができる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCGMは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のCGMが挙げられる。例えばCu-K α 線に対するブラッグ角 2θ が 27.2° に最大ピークを有するチタニウムフタロシアニン、同 2θ が 12.4° に最大ピークを有するベンズイミダゾールペリレン等のCGMは繰り返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加小さくすることができる。

【0055】電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、シリコン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20～600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の膜厚は $0.01\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ が好ましい。

【0056】電荷輸送層

電荷輸送層には電荷輸送物質（CTM）及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

JUL 13 2006

(6) 003-186235 (P2003-186235A)

【0057】電荷輸送物質（CTM）としては公知の電荷輸送物質（CTM）を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高移動度で、且つ組み合わされるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5（eV）以下の特性を有するものであり、好ましくは0.25（eV）以下である。

【0058】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1（理研計器社製）で測定される。

【0059】電荷輸送層（CTL）に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0060】これらCTLのバインダーとして最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10～200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は10～40μmが好ましい。

【0061】次に本発明の電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられる。特に円形量規制型塗布装置を用いると、下層の膜を極力溶解させないため、均一塗布加工を達成でき、円筒状基体の円筒度を維持した電子写真感光体を作製できる。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0062】次に、本発明に用いられるトナーについて説明する。まず、本発明に用いられるトナーは、粒径分布としては単分散、あるいはそれに近いことが好ましく、50%体積粒径（D_v50）と50%個数粒径（D_p50）の比（D_v50/D_p50）が1.0～1.15であることがその要件である。より好ましくは1.0～1.13がよい。この比率が1.15を越えると粒径分布が広くなり本発明の課題を達成することができない。

【0063】また、トナー粒子の大きい方からの累積75%体積粒径（D_v75）と累積75%個数粒径（D_p75）の比（D_v75/D_p75）が1.0～1.20

である必要がある。1.20を越える場合には小粒径成分の存在比率が増大し、弱帯電成分の増加や逆極性のトナーの発生、あるいは過帯電成分の発生などの原因となる。その結果、解像度、クリーニング性が低下し、ハーフトーンムラ等の画像不良が発生しやすい。

【0064】さらに、0.7×（D_p50）以下の粒径のトナー粒子が10個数%以下である必要があり、10個数%を越えると小粒径成分の存在比率が増大し、前述と同様に、弱帯電成分の増加や逆極性のトナーの発生、あるいは過帯電成分の発生などの原因となる。その結果、解像度、クリーニング性が低下し、ハーフトーンムラ等の画像不良が発生しやすい。

【0065】本発明では円筒度5～40μmの円筒状電子写真感光体上の潜像を上記粒度分布特性を有するトナーを含有する現像剤により現像することにより、解像度、クリーニング性が向上し、ハーフトーンムラの発生が防止された鮮鋭性の良好な電子写真画像が得られる。

【0066】円筒度が良好な円筒状電子写真感光体では一般にクリーニング不良が発生しやすく、この為、解像度の低下、ハーフトーンムラの発生が起きやすいが、該感光体上の潜像を上記粒度分布特性を有するトナーを含有する現像剤により現像することにより、上記欠点を防止し、鮮鋭性の良好な電子写真画像を得ることができる。

【0067】なお、上記50%体積粒径（D_v50）は2～8μm、より好ましくは3～7μmであることが望ましい。この範囲とすることにより、解像度を高くすることができる。さらに上記の本発明の範囲と組み合わせることにより、小粒径トナーでありながら、微細な粒径のトナーの存在量を少なくすることができ、長期に亘ってクリーニング性やトナーの転写率が改善され、鮮鋭性の良好な、安定した画像を形成することができる。

【0068】本発明において、大きい方からの累積75%体積粒径（D_v75）或いは累積75%個数粒径（D_p75）とは、粒径の大きな方からの頻度を累積し、全体積の和或いは個数の和に対して、それぞれが75%を示す粒径分布部位の体積粒径或いは個数粒径で表す。

【0069】本発明において、50%体積粒径（D_v50）、50%個数粒径（D_p50）、累積75%体積粒径（D_v75）、累積75%個数粒径（D_p75）等は、コールターカウンターTAII型或いはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定することが出来る。

【0070】さらに、本発明のトナーとしては、0.7×（D_p50）以下の粒径のトナー粒子が10個数%であるが、この微粉トナー量は大塚電子社製～電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。

【0071】尚、本発明の属する静電潜像を乾式現像で顕像化する技術分野においては、少なくとも着色剤と樹

(7) 003-186235 (P2003-186235A)

脂よりなる着色粒子（トナー粒子の原型）に、外添剤等を加えたものをトナーとして用いている。しかし、特に問題がない限り着色粒子とトナーとをあまり区別せず、記載しているのが一般的である。本発明におけるその粒径および粒径分布においても、着色粒子とトナー粒子の何れを測定してもその測定値に変化はない。

【0072】また、外添剤等の粒径はnmオーダーであり（数平均1次粒子）、光散乱電気泳動粒径測定装置「ELS-800」（大塚電子工業株式会社製）で測定することが出来る。

【0073】以下、前記した粒度分布を示す本発明に用いられるトナーの構成及び製造方法について詳細に説明する。

【0074】〈トナー〉本発明では、トナーとして離型剤を含有する樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させて得られた会合型トナーを使用することが好ましい。

【0075】この理由としては前記のような粒度分布を示すトナーを製造出来ることに加え会合型トナーはトナー粒子間の表面性が均質なものとなっており、転写性を損なうことなく、本発明の効果を発揮することができたものと推定される。

【0076】上記の「塩析／融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度条件下において粒子（樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0077】〈離型剤〉本発明のトナーを構成する離型剤としては、特に限定されるものではないが、下記一般

式（1）で示される結晶性のエステル化合物（以下、「特定のエステル化合物」という。）からなるものであることが好ましい。

【0078】一般式（1）： $R_1-(OCO-R_2)_n$

（式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～40の炭化水素基を示し、 n は1～4の整数である。）

〈特定のエステル化合物〉特定のエステル化合物を示す一般式（1）において、 R_1 および R_2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

【0079】炭化水素基 R_1 の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。

【0080】炭化水素基 R_2 の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。

【0081】また、一般式（1）において、 n は1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。

【0082】特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0083】最も好適な特定のエステル化合物としては、ペンタエリスリトールテトラベヘン酸エステルを挙げることができる。

【0084】特定のエステル化合物の具体例としては、下記式1）～26）に示す化合物を例示することができる。

【0085】

【化1】

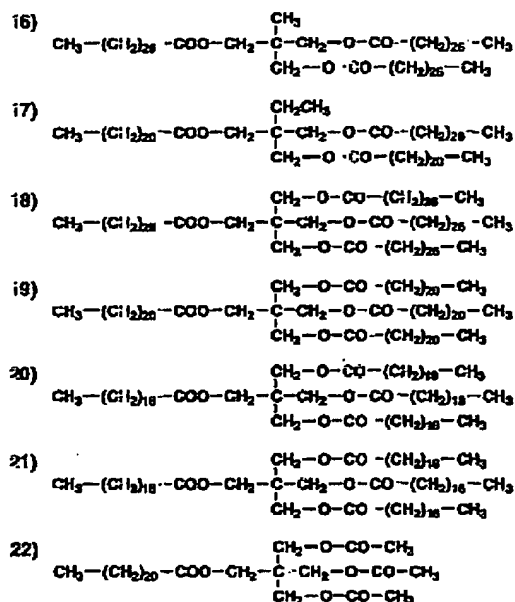
!(8) 003-186235 (P2003-186235A)

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 7) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$
- 8) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$
- 9) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$
- 10) $\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 11) $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 12) $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 13) $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 14) $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 15) $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$

【0086】

【化2】

(9) 003-186235 (P2003-186235A)



【0087】〈離型剤の含有割合〉本発明のトナーにおける離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0088】〈離型剤を含有する樹脂粒子〉本発明において「離型剤を含有する樹脂粒子」は、結着樹脂を得るための単量体中に離型剤を溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得ることができる。

【0089】かかる樹脂粒子の重量平均粒径は50～2000nmであることが好ましい。結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子を得るための重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法を挙げることができる。

【0090】離型剤を含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、単量体中に離型剤を溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0091】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テ

クニック（株）社製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは30～300nmとされる。

【0092】〈結着樹脂〉本発明のトナーを構成する結着樹脂は、GPCにより測定される分子量分布で100,000～1,000,000の領域にピークまたは肩を有する高分子量成分と、1,000～20,000の領域にピークまたは肩を有する低分子量成分とを含有する樹脂であることが好ましい。

【0093】ここに、GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的には1mg）に対してTHFを1ml加え、マグネチックスターラーなどを用いて室温にて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。

【0094】GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出

(010) 03-186235 (P2003-186235A)

器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0095】以下、樹脂粒子の構成材料および調製方法（重合方法）について説明する。

〔単量体〕樹脂粒子を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

（1）ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0096】具体的には、芳香族系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0097】芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0098】（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0099】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0100】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0101】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0102】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0103】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0104】（2）架橋剤：架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0105】（3）酸性基または塩基性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。

【0106】酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。

【0107】スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、アリルスルホン酸オクチル等が挙げられる。

【0108】これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0109】塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物が挙げられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジブチルアクリルアミド、ベリリルアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ブチルメタクリルアミド、*N*-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニル*N*-メチルピリジニウムクロリド、ビニル*N*-エチルピリジニウムクロリド、*N*, *N*-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、*N*, *N*-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げる事ができる。

(丸1) 103-186235 (P2003-186235A)

【0110】本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1~15質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1~10質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0111】〔連鎖移動剤〕樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。

【0112】連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル等のメルカプトプロピオン酸エステル類、四臭化炭素およびスチレンダイマー等が使用される。

【0113】〔重合開始剤〕本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0114】更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0115】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0116】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に行うことができる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものとして挙げる事ができる。

【0117】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩

（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0118】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

【0119】〔着色剤〕本発明のトナーを構成する着色剤としては無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。

【0120】無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0121】黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0122】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0123】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~60質量%添加することが好ましい。

【0124】有機顔料及び染料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0125】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0126】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメ

(註2) 03-186235 (P2003-186235A)

ントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0127】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0128】また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

【0129】これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0130】着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0131】〈外添剤〉本発明のトナーには、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。

【0132】無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R805、R976、R974、R972、R812、R809、ヘキスト社製のHVK2150、H200、キャボット社製の市販品TS720、TS530、TS610、H5、MS5等が挙げられる。

【0133】チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-5

00BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0134】アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0135】また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体を使用することができる。

【0136】滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0137】これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1~5質量%が好ましい。本発明のトナーは、離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させて得られる会合型のトナーであることが好ましい。このように、離型剤を含有する樹脂粒子を塩析/融着させることで、離型剤が微細に分散されたトナーを得ることができ、且つ、粒径分布の効果に加えて帯電性の安定化等の効果を発揮することができる。

【0138】そして、本発明のトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、さらに、樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー間での転写性、帯電性に差異を生じにくく、画像を良好に保つことができるものである。

【0139】〈トナーの製造工程〉本発明のトナーを製造する方法の一例としては、(1)単量体に離型剤を溶解して単量体溶液を調製する溶解工程、(2)得られる単量体溶液を水系媒体中に分散する分散工程、(3)得られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することにより、離型剤を含有する樹脂粒子の分散液(ラテックス)を調製する重合工程、(4)得られる樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させて会合粒子(トナー粒子)を得る塩析/融着工程、(5)得られる会合粒子を水系媒体中より分別し、当該会合粒子から界面活性剤などを洗浄除去する洗浄工程、(6)洗浄処理された会合粒子の乾燥工程から構成され、(7)乾燥処理された会合粒子に外添剤を添加する外添剤添加工程が含まれていてもよい。

(註3) 103-186235 (P2003-186235A)

【0140】〔溶解工程〕単量体に離型剤を溶解する方法としては特に限定されるものではない。

【0141】単量体への離型剤の溶解量としては、最終的に得られるトナーにおける離型剤の含有割合が1~30質量%、好ましくは2~20質量%、更に好ましくは3~15質量%となる量とされる。

【0142】なお、この単量体溶液中に、油性重合開始剤および他の油性の成分を添加することもできる。

【0143】〔分散工程〕単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させること（ミニエマルジョン法における必須の態様）が好ましい。

【0144】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば「クレアミックス」、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10~1000nmとされ、好ましくは30~300nmとされる。

【0145】〔重合工程〕重合工程においては、基本的には従来公知の重合法（乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法）を採用することができる。

【0146】好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法、すなわち、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させて得られる分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法を挙げることができる。

【0147】〔塩析/融着工程〕塩析/融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、前記樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析/融着させる。

【0148】また、当該塩析/融着工程においては、樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子なども融着させることもできる。

【0149】塩析/融着工程における「水系媒体」とは、主成分（50質量%以上）が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0150】塩析/融着工程に使用される着色剤粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤

濃度を臨界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で行われる。

【0151】着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは「クレアミックス」、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグライNDER、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。

【0152】なお、着色剤（粒子）は表面改質されていてもよい。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散させ、その分散液中に表面改質剤を添加し、この系を昇温することにより反応させる。反応終了後、着色剤を分別し、同一の溶媒で洗浄・過を繰り返した後、乾燥することにより、表面改質剤で処理された着色剤（顔料）が得られる。

【0153】塩析/融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水中に、アルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0154】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0155】さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

【0156】塩析/融着工程においては、塩析剤を添加した後には放置する時間（加熱を開始するまでの時間）をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、塩析剤を添加した後、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、樹脂粒子のガラス転移温度以上とすることが好ましい。

【0157】この理由としては明確ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。

【0158】加熱を開始するまでの時間（放置時間）

(4) 103-186235 (P2003-186235A)

は、通常30分以内とされ、好ましくは10分以内である。

【0159】塩析剤を添加する温度は特に限定されないが、樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。

【0160】また、塩析/融着工程においては、加熱により速やかに昇温させる必要があり、昇温速度としては、1℃/分以上とすることが好ましい。昇温速度の上限は、特に限定されないが、急速な塩析/融着の進行による粗大粒子の発生を抑制する観点から15℃/分以下とすることが好ましい。

【0161】さらに、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液が前記ガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該分散液の温度を一定時間保持することにより、塩析/融着を継続させることが肝要である。これにより、トナー粒子の成長（樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナーの耐久性を向上することができる。

【0162】また、会合粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させてもよい。

【0163】〔浮過・洗浄工程〕この浮過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を浮別する浮過処理と、浮別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0164】ここに、浮過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧浮過法、フィルタープレス等を使用して行う浮過法など特に限定されるものではない。

【0165】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0166】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0167】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0168】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0169】〔外添剤の添加工程〕この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0170】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、

ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0171】さらに、本発明のトナーは、0.7×(Dp50)以下の粒径のトナーが10個数%以下である。この範囲に粒径分布を調整するためには、塩析/融着段階での温度制御を狭くすることがよい。具体的にはできるだけ速く昇温する、すなわち、昇温を速くすることである。この条件としては、前述の条件に示したものであり、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、1~15℃/分が好ましい。

【0172】本発明のトナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析/融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

【0173】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0174】〈現像剤〉本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0175】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1~0.5μm程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0176】又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15~100μm、より好ましくは25~80μmのものがよい。

【0177】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定することができる。

【0178】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散せたいいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限

(図5) 03-186235 (P2003-186235A)

定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0179】〈画像形成方法および画像形成装置〉図5は、本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置一例の断面図である。

【0180】図5に於いて50は像担持体である感光体ドラム（感光体）で、有機感光層をドラム上に塗布し、その上に本発明の樹脂層を塗設した感光体で、接地されて時計方向に駆動回転される。52はスコトロンの帯電器（帯電手段）で、感光体ドラム50周面に対し一様な帯電をコロナ放電によって与えられる。この帯電器52による帯電に先だって、前画像形成での感光体の履歴をなくすために露光ダイオード等を用いた帯電前露光部51による露光を行って感光体周面の除電をしてもよい。

【0181】感光体への一様な帯電の後、像露光手段としての像露光器53により画像信号に基づいた像露光が行われる。この図の像露光器53は図示しないレーザーダイオードを露光源とする。回転するポリゴンミラー531、fθレンズ等を経て反射ミラー532により光路を曲げられた光により感光体ドラム上の走査がなされ、静電潜像が形成される。

【0182】ここで本発明の反転現像プロセスとは帯電器52により、感光体表面を一様に帯電し、像露光が行われた領域、即ち感光体の露光部電位（露光部領域）を現像工程（手段）により、顕像化する画像形成方法である。一方未露光部電位は現像スリーブ541に印加される現像バイアス電位により現像されない。

【0183】その静電潜像は次いで現像手段としての現像器54で現像される。感光体ドラム50周縁にはトナーとキャリアとから成る現像剤を内蔵した現像器54が設けられていて、マグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ541によって現像が行われる。現像器54内部は現像剤攪拌搬送部材544、543、搬送量規制部材542等から構成されており、現像剤は攪拌、搬送されて現像スリーブに供給されるが、その供給量は該搬送量規制部材により制御される。該現像剤の搬送量は適用される有機電子写真感光体の線速及び現像剤比重によっても異なるが、一般的には20～200 mg/cm²の範囲である。

【0184】現像剤は、例えば前述のフェライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアと、前述のスチレンアクリル系樹脂を主材料としてカーボンブラック等の着色剤と荷電制御剤と本発明の低分子量ポリオレフィンからなる着色粒子に、シリカ、酸化チタン等を外添したトナーとからなるもので、現像剤は搬送量規制部材によって層厚を規制されて現像域へと搬送され、現像が行われる。この時通常は感光体ドラム50と現像スリーブ541の間に直流バイアス、必要に

応じて交流バイアス電圧をかけて現像が行われる。また、現像剤は感光体に対して接触あるいは非接触の状態で見られる。感光体の電位測定は電位センサー547を図5のように現像位置上部に設けて行う。

【0185】記録紙Pは画像形成後、転写のタイミングの整った時点で給紙ローラー57の回転動作により転写域へと給紙される。

【0186】転写域においては転写のタイミングに同期して感光体ドラム50の周面の転写電極（転写手段：転写器）58が作動し、給紙された記録紙Pを挟着して転写される。

【0187】次いで記録紙Pは転写電極とほぼ同時に作動状態とされた分離電極（分離器）59によって除電がなされ、感光体ドラム50の周面により分離して定着装置60に搬送され、熱ローラー601と圧着ローラー602の加熱、加圧によってトナーを溶着したのち排紙ローラー61を介して装置外部に排出される。なお前記の転写電極58及び分離電極59は記録紙Pの通過後感光体ドラム50の周面より退避離開して次なるトナー像の形成に備える。図5では転写電極58にスコトロンの転写帯電極を用いている。転写電極の設定条件としては、感光体のプロセススピード（周速）等により異なり一概に規定することはできないが、例えば、転写電流としては+100～+400 μA、転写電圧としては+500～+2000 Vを設定値とすることができる。

【0188】一方記録紙Pを分離した後の感光体ドラム50は、クリーニング器（クリーニング手段）62のブレード621の圧接により残留トナーを除去・清掃し、再び帯電前露光部51による除電と帯電器52による帯電を受けて次なる画像形成のプロセスに入る。

【0189】尚、70は感光体、帯電器、転写器、分離器及びクリーニング器が一体化されている着脱可能なプロセスカートリッジである。

【0190】本発明の有機電子写真感光体は電子写真複写機、レーザープリンター、LEDプリンター及び液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適用するが、更に、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、転写、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用することができる。

【0191】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載するが、以下の実施例に限定されるものではない。

【0192】円筒状基体の作製

1. 基体加工方法

a. 円筒状基体A-1の加工

引き抜き加工で形成された厚さ2.00 mmのアルミニウム合金からなる円筒状基体（長さL=344 mm、直径φ（外径）=100 mm）に図3の接触圧力可変手段3-8を使用し、長さD=300 mm（0.84×L）のステンレスの保持部材を円筒状基体内径に押圧保持

(包6) 103-186235 (P2003-186235A)

し、外径基準で直径 $\phi=98.40\text{mm}$ 、長さ $d=8\text{mm}$ のインロー加工を行った（インロー加工はエグロ社製、精密CNC両端加工機BSを使用）。

【0193】その後、上記円筒状基体の両端を前記無摺動式閉鎖チャックを用いて把持して、インロー加工部の内径基準で基体表面を切削加工した（切削加工機は昌運工作所製SPA-5を使用）。加工後の円筒状基体A-1は表面十点粗さ R_z は $0.7\mu\text{m}$ 、円筒度は $8\mu\text{m}$ であった。

【0194】表面十点粗さ R_z の定義と測定法

本発明の R_z はJISB0601-1982に記載の基準長 0.25mm の値を意味する。即ち、基準長 0.25mm の距離間で上位から5つの山頂の平均高さと、下位から5つの谷底の平均低さとの差である。

【0195】上記では、粗さ R_z を表面粗さ計（小坂研究所社製 Surfcoorder SE-30H）で測定した。但し、誤差範囲内で同一の結果を生じる測定器であれば、他の測定器を用いても良い。

【0196】b. 円筒状基体A-2の加工

円筒状基体A-1の加工において、 $D=214\text{mm}$ （ $0.60\times L$ ）以外は同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体A-2は表面十点粗さ R_z は $0.7\mu\text{m}$ 、円筒度は $25\mu\text{m}$ であった。

【0197】c. 円筒状基体A-3の加工

円筒状基体A-1の加工において、 $D=143\text{mm}$

〈導電層（PCL）組成液〉

フェノール樹脂	160部
導電性酸化チタン	200部
メチルセロソルブ	100部

下記中間層塗布液を調整した。この塗布液を上記導電層上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚 $1.0\mu\text{m}$ の中間層を形

〈中間層（UCL）組成液〉

ポリアミド樹脂（アミランCM-8000：東レ社製）	60部
メタノール	1600部
1-ブタノール	400部

下記塗布組成液を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の

〈電荷発生層（CGL）組成液〉

Y型チタニルフタロシアニン	60部
シリコン樹脂溶液（KR5240、15%キシレン-ブタノール溶液：信越化学社製）	700部
2-ブタノン	2000部

下記塗布組成液を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に特開昭58-189061号公報に記載の円形量規制型塗布装置で塗布し、膜厚 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成し、感光体

〈電荷輸送層（CTL）組成液〉

電荷輸送物質（N-（4-メチルフェニル）-N-（4-（ β -フェニルステリル）フェニル）-p-トルイジン）	200部
--	------

（ $0.40\times L$ ）以外は同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体A-3は表面十点粗さ R_z は $0.7\mu\text{m}$ 、円筒度は $35\mu\text{m}$ であった。

【0198】d. 円筒状基体A-4の加工

円筒状基体A-1の加工において、 $D=332\text{mm}$

（ $0.93\times L$ ）以外は同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体A-4は表面十点粗さ R_z は $0.7\mu\text{m}$ 、円筒度は $28\mu\text{m}$ であった。

【0199】e. 円筒状基体B-1の加工（外部把持（本発明外））

円筒状基体の内部に保持部材を挿入せず、外部より把持手段、即ち、図6（基体外部把持のインロー加工の例）に示す、固定V受け台30にセット後、押えV受け台31で、円筒状基体11外径を固定後、左右の回転駆動旋削刀具32にてインロー加工（例えばエグロ社製、精密CNC両端加工機UB-600を使用）を施した以外は円筒状基体A-1の加工と同様にしてインロー加工、及び切削加工を行った。加工後の円筒状基体B-1は表面十点粗さ R_z は $0.7\mu\text{m}$ 、円筒度は $45\mu\text{m}$ であった。

【0200】2. 感光体の作製

下記記載の内「部」とは質量部を示す。

【0201】感光体1の作製

円筒状基体A-3を洗浄後、下記分散物を作製、塗布し、乾燥膜厚 $15\mu\text{m}$ の導電層を形成した。

成した。

【0202】

電荷発生層を形成した。

【0203】

1を作製した。この感光体の円筒度は $35\mu\text{m}$ であった。

【0204】

(17) 03-186235 (P2003-186235A)

ビスフェノールZ型ポリカーボネート（ユーピロンZ300：三菱ガス化学社製） 300部
 1, 2-ジクロロエタン 2000部

感光体2の作製
 円筒状基体A-4を洗浄後、下記中間層組成液を浸漬塗
 布し、150℃30分間乾燥し、厚さ1.0μmの中間層を形成した。

〈中間層（UCL）組成液〉
 ジルコニウムキレート化合物 ZC-540（松本製薬（株）） 200部
 シランカップリング剤 KBM-903（信越化学（株）） 100部
 メタノール 700部
 エタノール 300部

下記塗布組成液を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。
 【0205】

〈電荷発生層（CGL）組成液〉
 Y型チタニルフタロシアニン 60部
 シリコーン樹脂溶液（KR5240、15%キシレン-ブタノール溶液：信越化学社製） 700部
 2-ブタノン 2000部

下記塗布組成液を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に前記円形量規制型塗布装置で塗布し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、感光体2を作製した。この感光体の円筒度は29μmであった。

〈電荷輸送層（CTL）組成液〉
 電荷輸送物質（N-（4-メチルフェニル）-N-（4-（β-フェニルステリル）フェニル）-p-トルイジン） 200部
 ビスフェノールZ型ポリカーボネート（ユーピロンZ300：三菱ガス化学社製） 300部
 1, 2-ジクロロエタン 2000部

感光体3の作製
 下記塗布組成液を混合し、溶解して保護層塗布組成物を調製し、感光体2のCTL上に塗布した。
 【0206】〈保護層（OCL）組成液〉メチルシロキサン単位80モル%、メチルフェニルシロキサン単位20モル%からなるポリシロキサン樹脂10質量部にモレキュラーシーブ4Aを添加し、15時間静置し脱水処理した。この樹脂をトルエン10質量部に溶解し、これにメチルトリメトキシシラン5質量部、ジブチル錫アセテート0.2質量部を加え均一な溶液にした。これにジヒドロキシメチルトリフェニルアミン6質量部を加えて混合し、この溶液を乾燥膜厚2μmの保護層として前記中間層分散液

ボリアミド樹脂CM8000（東レ社製） 1部
 酸化チタンSMT500SAS（テイカ社製；表面処理は、シリカ処理、アルミナ処理、及びメチルヒドロジェンポリシロキサン処理） 3.0部
 メタノール 10部

分散機としてサンドミルで分散時間を10時間、バッチ式にて分散して、中間層分散液を作製した。
 【0210】下記組成液を混合し、サンドミルを用いて分散し、電荷発生層組成液を調製した。この組成液を浸漬塗布法で塗布し、前記中間層の上に乾燥膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。
 【0211】

〈電荷発生層（CGL）組成液〉
 Y型オキシチタニルフタロシアニン（Cu-Kα特性X線によるX線回折の最

(表8) 103-186235 (P2003-186235A)

大ビーク角度が2θで27.3)	20部
ポリビニルブチラール(#6000-C、電気化学工業社製)	10部
酢酸トール	700部
4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン	300部
下記組成液を混合し、溶解して電荷輸送層組成液を調製した。この組成液を前記電荷発生層の上に前記円形量規制型塗布装置で塗布し、膜厚24μmの電荷輸送層を形成し、感光体4を作製した。この感光体の円筒度は15μmであった。	
〈電荷輸送層(CTL)組成液〉	
電荷輸送物質(N-(4-メチルフェニル)-N-(4-(β-フェニルスチリル)フェニル)-p-トルイジン)	75部
ポリカーボネート樹脂「ユーピロン-Z300」(三菱ガス化学社製)	100部
塩化メチレン	750部

感光体5の作製

円筒状基体A-1をA-2に代えた以外、感光体4と同様に感光体5を作製した。この感光体の円筒度は26μmであった。

【0212】感光体6の作製(比較例1)

円筒状基体A-1をB-1に代えた以外は感光体4と同様にし、感光体6を作製した。この感光体の円筒度は43μmであった。

【0213】トナー及び現像剤の作製

(ラテックス調製例1) 攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた5000mlのセバブルフラスコに予めアニオン系活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム: SDS) 7.08gをイオン交換水(2760g)に溶解させた溶液を添加する。窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、内温を80℃に昇温させた。一方で例示化合物19) 72.0gをスチレン115.1g、n-ブチルアクリレート42.0g、メタクリル酸10.9gからなる単量体に加え、80℃に加熱溶解させ、単量体溶液を作製した。

【0214】ここで循環経路を有する機械式分散機により上記の加熱溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を作製した。ついで、重合開始剤(過硫酸カリウム: KPS) 0.84gをイオン交換水200gに溶解させた溶液を添加し80℃にて3時間加熱、攪拌することでラテックス粒子を作製した。

【0215】引き続き更に重合開始剤(KPS) 7.73gをイオン交換水240mlに溶解させた溶液を添加し、15分後、80℃でスチレン383.6g、n-ブチルアクリレート140.0g、メタクリル酸36.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル14.0gの混合液を120分かけて滴下した。滴下終了後60分加熱攪拌させた後40℃まで冷却しラテックス粒子を得た。このラテックス粒子をラテックス1とする。

【0216】(トナー調製例)

着色粒子1Bkの製造

n-ドデシル硫酸ナトリウム9.2gをイオン交換水160mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、リーガル330R(キャボット社製カーボンブラック) 20gを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、重量平均径で112nmであった。この分散液を「着色剤分散液1」とする。

【0217】前述の「ラテックス1」1250gとイオン交換水2000ml及び「着色剤分散液1」を、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を付けた5リットルの四つ口フラスコに入れ攪拌する。30℃に調整した後、この溶液に5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを10.0に調整した。

【0218】ついで、塩化マグネシウム6水和物52.6gをイオン交換水72mlに溶解した水溶液を攪拌下、30℃にて5分間で添加した。その後、2分間放置した後に、昇温を開始し、液温度90℃まで5分で昇温する(昇温速度: 12℃/分)。その状態で粒径をコーンカウンター-TA-IIにて測定し、体積平均粒径が4.3μmになった時点で塩化ナトリウム115gをイオン交換水700mlに溶解した水溶液を添加し粒子成長を停止させ、さらに継続して液温度85℃±2℃にて、8時間加熱攪拌し、塩析/融着させる。

【0219】その後、6℃/minの条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し攪拌を停止した。生成した着色粒子を下記条件で濾過/洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥し、着色粒子を得た。このものを「着色粒子1Bk」とする。

【0220】着色粒子2Bk~11Bkの製造

着色粒子1Bkの製造において、塩析/融着に係わる製造条件を表1のように変更して、着色粒子2Bk~11Bkを製造した。

【0221】

【表1】

(表9) 103-186235 (P2003-186235A)

着色粒子番号	塩化マグネシウム 添加量	昇温速度	塩析/融着		成長停止 粒径(μm)
			液温度	保持時間	
着色粒子 1Bk	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3
着色粒子 2Bk	52.6g	20℃/分	90±2℃	6時間	4.3
着色粒子 3Bk	52.6g	5℃/分	90±2℃	6時間	4.1
着色粒子 4Bk	26.3g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3
着色粒子 5Bk	78.9g	12℃/分	85±2℃	8時間	4.3
着色粒子 6Bk	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	3.5
着色粒子 7Bk	38.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	3.4
着色粒子 8Bk	78.9g	12℃/分	85±2℃	8時間	3.2
着色粒子 9Bk	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	5.6
着色粒子 10Bk	45.8g	12℃/分	85±2℃	8時間	6.8
着色粒子 11Bk	52.6g	12℃/分	85±2℃	8時間	8.9

【0222】ついで上記「着色粒子1Bk」～「着色粒子11Bk」にそれぞれ疎水性シリカ(数平均一次粒子径:12nm、疎水化度:68)を1質量%及び疎水性酸化チタン(数平均一次粒子径:20nm、疎水化度:63)1質量%添加し、ヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。これらを「トナー1Bk」～「トナー11Bk」とする。これらのトナーの平均粒径、粒度分布等を測定し表2に示す。これらの各トナーをシリコンキャリアと混合して二成分現像剤として使用し、各ト

ナーに対応した現像剤番号を付した。即ちトナー1Bkに対応した現像剤番号としては現像剤1Bkの番号を与え、以下同様とした。

【0223】尚、平均粒径、粒度分布等の物性に関しては、トナーの原型である着色粒子及びトナー(通常、着色粒子に外添剤等が添加されている)のいずれを測定してもその値に実質的な差異はない。

【0224】

【表2】

トナー番号	50%体積 平均粒径 (Dv50) (μm)	50%個数 平均粒径 (Dp50) (μm)	Dv50/Dp50	累積75% 体積粒径 (Dv75) (μm)	累積75% 個数粒径 (Dp75) (μm)	Dv75/Dp75	0.7×Dp50以下の 粒子の個数%
トナー1Bk	4.6	4.3	1.07	4.1	3.8	1.08	7.8
トナー2Bk	4.8	4.5	1.07	4.2	3.7	1.14	5.5
トナー3Bk	4.4	4.0	1.10	4.0	3.4	1.18	8.2
トナー4Bk	4.8	3.7	1.24	4.0	3.1	1.29	13.6
トナー5Bk	4.7	4.3	1.09	4.1	3.6	1.14	6.3
トナー6Bk	3.5	3.1	1.13	3.1	2.8	1.11	6.8
トナー7Bk	3.8	3.4	1.12	3.3	2.7	1.23	12.4
トナー8Bk	3.6	3.3	1.09	3.1	2.8	1.11	6.8
トナー9Bk	5.8	5.3	1.09	5.1	4.5	1.13	8.4
トナー10Bk	7.1	6.4	1.11	6.3	5.3	1.19	11.0
トナー11Bk	9.3	8.8	1.06	7.9	6.9	1.14	6.3

【0225】評価

上記感光体1～6と現像剤1Bk～11Bkを表3のように組み合わせ、評価機としてコニカ社製デジタル複写機Konica「Sitios7075」(コロナ帯電、レーザ露光、反転現像、静電転写、爪分離、ブレードクリーニング、クリーニング補助ブラシローラー採用プロセスを有し、プリント速度75枚/min)を用い評価した。クリーニング性及び画像評価は、画素率が7%の文字画像、人物顔写真、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像をA4中性紙に複写して行った。複写条件は最も厳しいと思われる高温高湿環境(30℃、80%RH)にて連続20万枚コピーを行い、ハイトーン、ベタ白画像、ベタ黒画像を評価した。但し、コピー開始前に、感光体表面にセッティング

パウダーをまぶし、感光体とクリーニングブレードをなじませた後20万枚のコピーを行った。評価項目及び評価基準を下記に示す。

【0226】

【表3】

(20) 103-186235 (P2003-186235A)

組み合わせ No.	感光体 No.	感光体円筒径 (μ m)	現像剤 No. (=トナーNo.)
1	4	15	18k
2	4	15	28k
3	4	15	38k
4	4	15	48k
5	4	15	58k
6	4	15	68k
7	4	15	78k
8	4	15	88k
9	4	15	98k
10	4	15	108k
11	4	15	118k
12	1	35	28k
13	2	29	28k
14	3	30	28k
15	5	26	28k
16	6	43	28k

【0227】評価項目及び評価基準

画像濃度 (マクベス社製 RD-918 を使用して測定。
紙の反射濃度を「0」とした相対反射濃度で測定した。
初期と20万コピー後の両方で評価)

◎: 初期と20万コピー後の両方共1.2以上: 良好
○: 初期と20万コピー後の両方共1.0以上: 実用上
問題ないレベル

×: 初期と20万コピー後の少なくとも一方が1.0未
満: 実用上問題となるレベル

カブリ: ベタ白画像濃度で判定

マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて、印字さ
れていないコピー用紙 (白紙) の濃度を20カ所、絶対
画像濃度で測定し、その平均値を白紙濃度とする。次
に、画像形成がなされた評価用紙の白地部分を同様に2
0カ所、絶対画像濃度で測定し、その平均濃度から前記
白紙濃度を引いた値をカブリ濃度として評価した。

【0228】

◎: 初期と20万コピー後の両方共0.005以下 (良
好)

○: 初期と20万コピー後の両方共0.01以下 (実用
上問題ないレベル)

×: 初期と20万コピー後の少なくとも一方が0.01
より大 (明らかに、実用上問題あり)

解像度 (文字画像の判別容易性で判定)

◎: 初期と20万コピー後の解像度に差がない

○: ハーフトーン画像で20万コピー後の解像度に軽微
な低下有り

×: 20万コピー後の解像度に顕著な低下有り

ハーフトーンムラ: 20万枚コピー終了後、ハーフト
ーン画像 (濃度0.2近辺の均一画像) の濃度差 (Δ HD
=最大濃度-最小濃度) で判定

マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて、印字さ
れていないコピー用紙 (白紙) の濃度を20カ所、絶対
画像濃度で測定し、その平均値を白紙濃度とする。次
に、上記ハーフトーン画像部を同様に20カ所、絶対画
像濃度で測定し、その最大濃度-最小濃度を Δ HDとし
て評価した。

【0229】

◎: 0.05以下 (良好)

○: 0.05より大で0.1未満 (実用上問題ないレ
ベル)

×: 0.1以上 (実用上問題あり)

トナー転写率

下記式により転写率 (%) を求めた。但し、転写率を求
める際には、クリーニングユニットから回収されたトナ
ーは現像器に戻さず、袋に取った。

【0230】転写率 (%) = $\{1 - (\text{回収トナーの質量} / \text{消費トナーの質量})\} \times 100$

クリーニング性 (10万及び20万コピー終了後にA3
紙に連続10枚複写を行い、ベタ白部でのクリーニング
不良の発生の有無で判定)

◎: 20万枚までトナーのすり抜け発生なし

○: 10万枚までトナーのすり抜け発生なし

×: 10万枚未満でトナーのすり抜け発生

その他評価条件

尚、上記7075を用いたその他の評価条件は下記の条
件に設定した。

【0231】帯電条件

帯電器: スコトロロン帯電器、初期帯電電位を-750
V

露光条件

露光部電位を-50Vにする露光量に設定。

【0232】現像条件

DCバイアス: -550V

現像剤は、フェライトをコアとして絶縁性樹脂をコーテ
ィングしたキャリアとスチレンアクリル系樹脂を主材料
としてカーボンブラック等の着色剤と荷電制御剤と本発
明の低分子量ポリオレフィンからなる着色粒子に、シリ
カ、酸化チタン等を外添したトナーの現像剤を使用し
た。

【0233】転写条件

転写極: コロナ帯電方式

クリーニング条件

クリーニング部に硬度70°、反発弾性65%、厚さ2
(mm)、自由長9mmのクリーニングブレードをカウ
ンター方向に線圧18 (N/m) となるように重り荷重
方式で当接した。

【0234】評価結果を表4に示した。

【0235】

【表4】

(21) 03-186235 (P2003-186235A)

組み合わせ No.	画像濃度	カブリ	解像度	クリーニング性	ハーフトーンムラ	トナー転写率 (%)	備 考
1	◎	◎	◎	◎	◎	92	本発明内
2	◎	◎	◎	◎	◎	94	本発明内
3	◎	◎	◎	◎	◎	91	本発明内
4	○	◎	×	×	×	78	本発明外
5	◎	◎	◎	◎	◎	89	本発明内
6	◎	◎	◎	◎	◎	88	本発明内
7	○	◎	○	×	○	83	本発明外
8	◎	◎	◎	◎	◎	91	本発明内
9	◎	◎	◎	◎	◎	92	本発明内
10	◎	◎	○	×	○	85	本発明外
11	◎	◎	◎	○	◎	92	本発明内
12	○	◎	○	◎	○	88	本発明内
13	◎	◎	◎	◎	◎	92	本発明内
14	◎	◎	◎	◎	◎	89	本発明内
15	◎	◎	◎	◎	◎	92	本発明内
16	○	◎	○	×	×	82	本発明外

【0236】表4から明らかなように、本発明の円筒度5〜40 μ mの円筒状電子写真感光体上の潜像を下記の①〜⑭の全ての特性を有するトナーを用いた現像剤で現像した組み合わせNo. 1〜3、5、6、8、9及びNo. 11〜15はこの条件を満たさない組み合わせNo. 4、7、10に比し、画像濃度、解像度、クリーニング性、ハーフトーンムラ、トナー転写率等の特性が優れている。又、トナーは下記の①〜⑭の全ての特性を満たしていても、円筒度が43 μ mの感光体6を用いた組み合わせNo. 16も解像度、クリーニング性、ハーフトーンムラ、トナー転写率等の特性が低下している。

①トナーの50%体積粒径(Dv50)と50%個数粒径(Dp50)の比(Dv50/Dp50)が1.0〜1.15である。

②トナーの体積粒径の大きい方からの累積75%体積粒径(Dv75)と、前記トナーの前記個数粒径の大きい方からの累積75%個数粒径(Dp75)の比(Dv75/Dp75)が1.0〜1.20である。

③全トナー中において、粒径が0.7 \times (Dp50)以下のトナーの個数が10個数%以下である。

【0237】

【発明の効果】上記の実施例から明らかなように、本発明の条件を満たした画像形成方法は小粒径トナーを用いた現像剤で電子写真画像を形成しても、クリーニング性

に優れ、画像ムラのない、鮮鋭な電子写真画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電子写真感光体の概略正面図である。

【図2】本発明にかかる円筒状基体の製造工程について説明するために(a)、(b)の工程順に示したものである。

【図3】(a)は保持部材の斜図である。(b)は保持部材の圧力可変手段を示す断面図である。

【図4】円筒状基体の外側表面に感光層を塗布形成した図である。

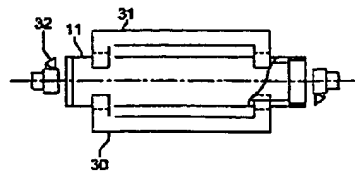
【図5】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置一例の断面図である。

【図6】基体外部把持のインロー加工の例である。

【符号の説明】

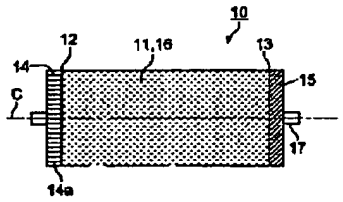
- 3 保持部材
- 4 圧力可変手段
- 4-1 テーパーの付いた中心棒
- 10 電子写真感光体
- 11 円筒状基体
- 12a, 13a 薄肉部(インロー加工部)
- 14, 15 フランジ
- 16 感光層

【図6】

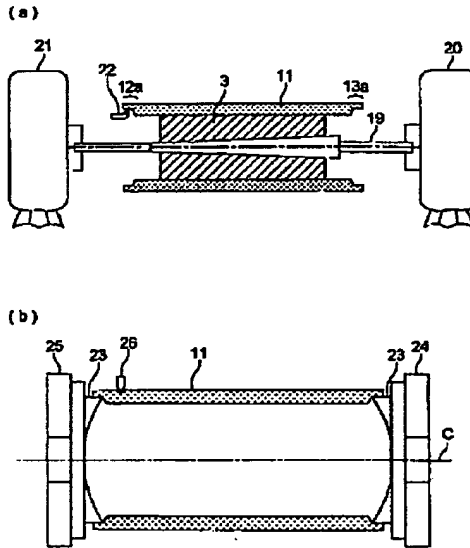


(22) 03-186235 (P2003-186235A)

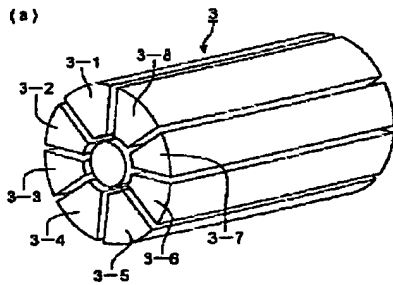
【図1】



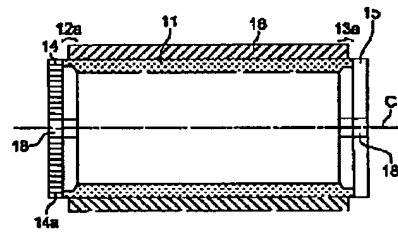
【図2】



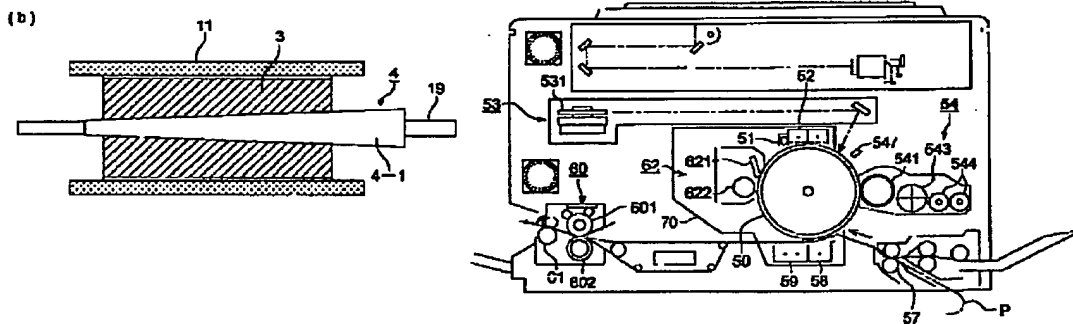
【図3】



【図4】



【図5】

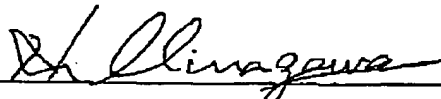


DECLARATION

I, Hiroshi MINAGAWA of c/o KOYO INTERNATIONAL TECHNICAL INSTITUTE. INC., Nikko Kagurazaka Building, 18 Iwato-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan, do hereby solemnly declare that the attached pages contain an accurate translation of Japanese Patent Application Publication (Unexamined) No. 2003-186235A to the best of my knowledge.

Declared at Tokyo, Japan

This 14th day of June, 2006


Hiroshi MINAGAWA

Translation of JP-2003-186235A

(19) Japan Patent Office (JP)
 (12) Patent Unexamined Publication (A)
 (11) Patent Application Publication Number:
 Tokukai 2003-186235 (P2003-186235A)
 (43) Published: July 3, 2003

(51) Int.Cl.	Domestic classification symbol	FI	Theme code (Supplemental Information)
G03G	9/08	G03G	9/08 2H005
	5/10		5/10 B 2H035
	9/087		21/00 350 2H068
	21/00 350		9/08 384
			381
Examination Request: NO; Number of claims: 6			
OL (22 pages in total)			

(21) Application No.: Tokugan 2001-389232 (P2001-389232)
 (22) Filed: December 21, 2001
 (71) Assignee: 000001270
 Konica Corporation
 26-2, Nishi-shinjuku 1-chome, Shinjuku-ku,
 Tokyo
 (72) Inventor: Kageyuki TOMOYORI
 c/o Konica Corporation
 2970, Ishikawa-machi, Hachioji-shi, Tokyo
 F-term (Supplemental Information) 2H005 AB03 AB06 EA05
 2H035 CA07 CB02
 2H068 AA54 AA58 CA32

(54) [Title of the Invention] IMAGE FORMING METHOD
 AND IMAGE FORMING APPARATUS

(57) [ABSTRACT]

[OBJECT] An object of the invention is to solve the
 above-described problem, and to provide an image forming
 method and an image forming apparatus, which can provide
 high quality electrophotographic images by controlling the
 shape and the particle size distribution of toners even
 when using toners with reduced particle diameter.

[SOLVING MEANS] An image forming method comprising:
developing a latent image formed on a cylindrical
electrophotographic photoreceptor having a cylindricity of
5 to 40 μm , with a developer comprising a toner which
comprises a ratio $Dv50/Dp50$ of a 50% volume particle
diameter $Dv50$ to a 50% number particle diameter $Dp50$ of 1.0
to 1.15, a ratio $Dv75/Dp75$ of a cumulative 75% volume
particle diameter from a largest volume particle diameter
 $Dv75$ to a cumulative 75% number particle diameter from a
largest number particle diameter $Dp75$ of 1.0 to 1.20, and
toner particles having a particle diameter of $0.7 \times Dp50$ or
less in an amount of 10 percent by number or less.

[CLAIMS]

[Claim 1] An image forming method comprising: developing a latent image formed on a cylindrical electrophotographic photoreceptor having a cylindricity of 5 to 40 μm , with a developer comprising a toner which comprises a ratio $Dv50/Dp50$ of a 50% volume particle diameter $Dv50$ to a 50% number particle diameter $Dp50$ of 1.0 to 1.15, a ratio $Dv75/Dp75$ of a cumulative 75% volume particle diameter from a largest volume particle diameter $Dv75$ to a cumulative 75% number particle diameter from a largest number particle diameter $Dp75$ of 1.0 to 1.20, and toner particles having a particle diameter of $0.7 \times Dp50$ or less in an amount of 10 percent by number or less.

[Claim 2] The method of claim 1, wherein the 50% volume particle diameter $Dv50$ is 2 μm to 8 μm .

[Claim 3] The method of claim 1 or 2, wherein the toner comprises colored particles which are obtained by polymerizing at least polymerizable monomers in an aqueous medium.

[Claim 4] The method of any one of claims 1-3, wherein the toner comprises colored particles which are obtained by salting-out/fusing at least resin particles in an aqueous medium.

[Claim 5] An image forming method comprising: inserting a supporting member into a cylindrical substrate to press the supporting member against an inner peripheral surface of

the cylindrical substrate; performing an inlay process with an outside diameter reference to the cylindrical substrate which is held from inside; holding both sides of the cylindrical substrate by a holding member; performing a cutting process on an outer periphery surface of the cylindrical substrate with an inside diameter reference of a portion on which the inlay process was performed; thereafter, forming a photosensitive layer over the cylindrical substrate to prepare a cylindrical electrophotographic photoreceptor having a cylindricity of 5 to 40 μm ; forming a latent image on the photoreceptor; and developing the latent image with a developer comprising a toner which comprises a ratio $Dv50/Dp50$ of a 50% volume particle diameter $Dv50$ to a 50% number particle diameter $Dp50$ of 1.0 to 1.15, a ratio $Dv75/Dp75$ of a cumulative 75% volume particle diameter from a largest volume particle diameter $Dv75$ to a cumulative 75% number particle diameter from a largest number particle diameter of $Dp75$ of 1.0 to 1.20, and toner particles having a particle diameter of $0.7 \times Dp50$ or less in an amount of 10 percent by number or less.

[Claim 6] An image forming apparatus using the image forming method according to any one of claims 1-5.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The invention relates

to an image forming method and an image forming apparatus, for use in an electrophotographic copying machine, printer or the like.

[0002]

[Conventional Art] In recent years, as a result of the modern progress of digital image processing techniques, digital image formation has become a mainstream of image forming methods. In the digital image forming method, basically, images comprised of minute dots of, for example, 400 dpi (dots per inch; the number of dots per 2.54 cm) are developed. Thus, high image quality techniques capable of faithfully reproducing such minute dot images are needed. Especially, in recent years, demands for compactness, higher resolution and full color image formation of copying machines and for improved resolution of printers have increased. In case higher accuracy such as high resolution is needed, further improved image quality techniques are also demanded.

[0003] With a view toward realization of such high image quality, studies have been made on reduction of the particle diameter of toner while controlling the shape factors and the particle size distribution thereof. In particular, an attempt has been made to reduce the toner particle diameter while narrowing shape distribution and particle size distribution of the toner for the purpose of realizing improved resolution and precise reproduction of

fine half tone images, thereby realizing an improved image quality. However, the intended high quality images are not obtainable in practice by using small diameter toner. Rather, some problems result from the use of small diameter toner. A problem in cleaning is one of them. Since the apparent adhesive force of such small toner onto a photoreceptor increases, it is difficult to clean the photoreceptor. In particular, since the toner obtained by emulsion polymerization method or suspension polymerization method effective to prepare small diameter toner has not only a small particle diameter but also a high particle roundness. Therefore, in the cleaning process for cleaning the photoreceptor with a cleaning blade, toner particles remaining on the photoreceptor have a tendency to pass through between the photoreceptor and the edge of the cleaning blade to cause cleaning failure.

[0004] In order to solve the above problems, it is important that processing units constituting an electrophotographic image forming apparatus should have high accuracy. Especially, it is required that the positional relationship between the surface of a photoreceptor and each of a developing section, a transfer section and a cleaner should be strictly maintained. Displacement from the original relationship of those positions is apt to causes the following image defects.

[0005] That is: (1) A positional displacement between

the photoreceptor and the exposing section causes a reduction of resolution due to a focal offset of a laser beam;

[0006] (2) A positional displacement between the photoreceptor and the developing section (Dsd) causes fogs, a reduction of the image density and a reduction of resolution;

[0007] (3) A positional displacement between the photoreceptor and the transfer section causes a reduction of the image quality such as thin spots and blurs of the transferred image; and

[0008] (4) A positional displacement between the photoreceptor and the cleaning blade involves a variation of the blade pressure, causing a cleaning failure and reduction of durability of the photoreceptor.

[0009] As described above, it will be understood that the above positional displacement between the photoreceptor and the image forming members around the photoreceptor significantly adversely affects the image quality of the electrophotographic image and also one of the factors for defining such positional relationship is positional accuracy of the photoreceptor. It was also found that in a case of forming the photoreceptor by using a cylindrical substrate, the cylindricity of the cylindrical substrate is an important factor to affect the positional accuracy between them.

[0010] The present invention has been achieved by focusing attention on the importance of the relationship between the shape and the particle size distribution of toners and positional accuracy of the photoreceptor using a cylindrical substrate and by studying it, to respond to the above-described requirement of high quality electrophotographic images.

[0011]

[Problem to be Solved by the Invention] An object of the invention is to solve the above-described problem, and to provide an image forming method and an image forming apparatus, which can provide high quality electrophotographic images by controlling the shape and the particle size distribution of toners even when using toners with reduced particle diameter.

[0012]

[Means to Solve the Problem] The inventor had studied repeatedly to solve the problem and then found to achieve the object of the invention by adopting any of the followings.

[0013]

1. An image forming method comprising: developing a latent image formed on a cylindrical electrophotographic photoreceptor having a cylindricity of 5 to 40 μm , with a developer comprising a toner which comprises a ratio $Dv50/Dp50$ of a 50% volume particle diameter $Dv50$ to a 50%

number particle diameter Dp_{50} of 1.0 to 1.15, a ratio Dv_{75}/Dp_{75} of a cumulative 75% volume particle diameter from a largest volume particle diameter Dv_{75} to a cumulative 75% number particle diameter from a largest number particle diameter Dp_{75} of 1.0 to 1.20, and toner particles having a particle diameter of $0.7 \times Dp_{50}$ or less in an amount of 10 percent by number or less.

[0014] 2. The method of the above-described 1, wherein the 50% volume particle diameter Dv_{50} is 2 μm to 8 μm .

[0015] 3. The method of the above-described 1 or 2, wherein the toner comprises colored particles which are obtained by polymerizing at least polymerizable monomers in an aqueous medium.

[0016] 4. The method of any one of the above-described 1-3, wherein the toner comprises colored particles which are obtained by salting-out/fusing at least resin particles in an aqueous medium.

[0017] 5. An image forming method comprising: inserting a supporting member into a cylindrical substrate to press the supporting member against an inner peripheral surface of the cylindrical substrate; performing an inlay process with an outside diameter reference to the cylindrical substrate which is held from inside; holding both sides of the cylindrical substrate by a holding member; performing a cutting process on an outer periphery

surface of the cylindrical substrate with an inside diameter reference of a portion on which the inlay process was performed; thereafter, forming a photosensitive layer over the cylindrical substrate to prepare a cylindrical electrophotographic photoreceptor having a cylindricity of 5 to 40 μm ; forming a latent image on the photoreceptor; and developing the latent image with a developer comprising a toner which comprises a ratio $Dv50/Dp50$ of a 50% volume particle diameter $Dv50$ to a 50% number particle diameter $Dp50$ of 1.0 to 1.15, a ratio $Dv75/Dp75$ of a cumulative 75% volume particle diameter from a largest volume particle diameter $Dv75$ to a cumulative 75% number particle diameter from a largest number particle diameter of $Dp75$ of 1.0 to 1.20, and toner particles having a particle diameter of $0.7 \times Dp50$ or less in an amount of 10 percent by number or less.

[0018] 6. An image forming apparatus using the image forming method according to any one of the above-described 1-5.

[0019] The invention will be hereinafter described in detail below. The term "cylindricity" in the invention is defined by JIS B0621-1984 and represents a difference of radii between a geometrically correct cylinder inscribed in a cylindrical substrate coaxially therewith and a geometrically correct cylinder circumscribed about the cylindrical substrate coaxially therewith in case that the

space between the two geometrically correct cylinders are minimum. The difference between radii is represented in the unit of μm .

[0020] The cylindricity of the cylindrical electrophotographic photoreceptor (hereinafter referred as "electrophotographic photoreceptor" or "photoreceptor") of the invention should be 5 to 40 μm , preferably 7 to 30 μm , and more preferably 7 to 27 μm . In a case of the cylindricity being larger than 40 μm , it may cause a no good result as shown in the above-described matter (1) to (4). A cylindricity of less than 5 μm is disadvantageous from the standpoint of costs, because the yield of the photoreceptor is low. The cylindricity of the electrophotographic photoreceptor means the cylindricity of the portion which is substantially utilized for forming images. Thus, the portions adjacent to both edges of the electrophotographic photoreceptor in which an image formation is not performed and the thickness of the photosensitive layer varies are not taken into account.

[0021] The cylindricity is determined by measuring the roundness at each of the seven positions including a midpoint, two positions spaced a distance of 10 mm from opposite ends, and four intermediate positions determined by dividing a distance between the midpoint and each end into 3 divisions, using a non-contact universal roll diameter measuring device (available from Mitsutoyo Co.,

Ltd.).

[0022] The term "inlay process" as used herein means cutting the inside of the cylindrical substrate to form a machined surface such as a step (for the purpose of attaching a member). For example, while rotating the cylindrical substrate, a cutting bite is fed in the inside periphery of the cylindrical substrate and is fed in the axial direction to form a step.

[0023] In the invention, since the inlay process is mainly for the purpose of forming a step in each of the opposite end portions of the cylindrical substrate for fitting flanges in respective steps, steps having a length of d mm (the inlay length of the invention) in the axial direction of the cylindrical substrate are formed at both ends of the cylindrical substrate. The axial length D (mm) of the supporting member is preferably within the following range, wherein L is the length (mm) of the cylindrical substrate (axial direction).

[0024] $1/2 \times L \leq D < (L - 2d)$

When the length D is smaller than $1/2 \times L$, the both ends of the cylindrical substrate are apt to spin so that accuracy in machining cannot be achieved. When D is $(L - 2d)$ or more, a sufficient space for the inlay process is not feasible so that it becomes difficult to perform the inlay process.

[0025] The supporting member in this invention is

intended to refer to a member inserted to press fit into the internal bore of the cylindrical substrate, thereby preventing the vibration and deformation of the cylindrical substrate while the cylindrical substrate is machined, such as the inlay process or the like.

[0026] The outside diameter reference in this invention means that the center axis of the outer cylindrical surface of the cylindrical substrate shall be the reference axis.

[0027] The inside diameter reference for the inlay processed portion in this invention means that the center axis of the inside cylindrical surface formed by the inlay process shall be the reference axis.

[0028]

[Embodiment of the Invention] The invention will now be described in detail below with reference to the accompanying drawings.

[0029]

FIG. 1 is a schematically front view, illustrating an electrophotographic photoreceptor 10 in the invention, which comprises a cylindrical substrate 11 and flanges 14, 15 provided at opposite ends 12, 13, respectively, of the cylindrical substrate 11. A photosensitive layer 16 is formed over an outer peripheral surface of the cylindrical substrate 11. The electrophotographic photoreceptor 10 has a center line along which a shaft 17 is disposed in

conformity with the axis C of the cylindrical substrate 11 so that the photoreceptor 10 is rotatable about the axis C.

[0030] The cylindrical substrate 11 is made of a conductive metal such as aluminum or an aluminum alloy and defines a hollow cylindrical space therewithin. The cylindrical substrate 11 of, for example aluminum alloy may be formed into a cylindrical shape by a drawing or a cutting process.

[0031] The flanges 14, 15 which are in the form of discs are fitted into opposite end portions of the cylindrical substrate 11 and each provided with a bore 18 at the center thereof. One flange 14 has a geared periphery 14a for use in control of the rotation of the photoreceptor 10.

[0032] The bar like shaft 17 is preferably made of an undeformable material, such as, a metal or plastic, and has a rectangular (e.g. square), circular or cross-shaped cross section. The shaft 17 is passed through the bores 18 formed in the flanges 14, 15 and fixed for bearing the electrophotographic photoreceptor 10 for rotation.

[0033] The photosensitive layer 16 comprises a photoconductive material exhibiting a photoelectric effect and may be, for example, an organic photoconductive layer (OPC).

[0034] In order to produce the electrophotographic photoreceptor of the invention, it is necessary first to

prepare the cylindrical substrate 11 having a cylindricity of 5 to 40 μm .

[0035] FIGS. 2(a) and (b) illustrates the manufacturing processes of a cylindrical substrate according to the invention in order. First, a cylindrical substrate 11 as shown in FIG. 2(a) is provided. The cylindrical substrate 11 may be, for example, an aluminum alloy cylinder having an outer diameter of 100 mm and a wall thickness of 2 mm which is formed by a drawing process.

[0036] FIG 2(a) shows a process in which a supporting member 3 is inserted into the cylindrical substrate 11 and is being cutting with a bite for the inlay process. At each inside wall of the opposite end portions, a step is given by the inlay process, thereby forming thin wall portions (inlay processed portion) 12a, 13a having the same outside diameter as they were, while the thickness is made smaller by the thickness of the step, that is, the inside diameter becomes larger.

[0037] In the inlay process, while the cylindrical substrate 11 is supported from inside by the supporting member 3 and the pressure controlling section 4, the cylindrical substrate is rotated about the center shaft 19 which extends through the supporting member by the motors 20, 21. A cutting bite 22 is displaced while contacting with the inside of the cylindrical substrate, thereby performing the inlay process. Because the cylindrical

substrate 11 is supported from inside during the inlay process, there is no fear of injuries of the outer surface of the cylindrical substrate 11.

[0038]

The cylindrical substrate 11 to which the inlay process was performed is then subjected to machining to cut the outer peripheral surface thereof. In FIG. 2(b), the cylindrical substrate is held at inlay portions formed at both ends thereof by a pair of releasable holding pawls 23 of a non-sliding chucks 24, 25 (e.g. AIR BALLOON CHUCKS or KRAFTGRAPHY manufactured by Fujii Seimitsukogyo Co, Ltd; DIAPHRAGM CHUCKS manufactured by Dynamic Tool Co., Ltd.) and the peripheral outer surface of the cylindrical substrate 11 is machined with the inside diameter reference.

[0039] By adapting the above process method for the cylindrical substrate, the cylindrical substrate 11 for the electrophotographic photoreceptor having a cylindricity of 5 to 40 μm can be prepared. Reference numeral 26 denotes a cutting bite.

[0040] The supporting member is preferably made of a high strength and high rigidity material, such as a metal (e.g. stainless steel or brass) or a ceramic for reasons of prevention of vibration and deformation of the cylindrical substrate during the inlay process. It is also preferred that the supporting member be provided with sections for controlling the contact pressure. A method of inserting

and pressing the rigid member against the inside surface of the cylindrical substrate will be described as follows:

[0041] FIG. 3(a) is a perspective view of the supporting member 3. FIG. 3(b) is a sectional view of the pressure variable section 4 of the supporting member. In this embodiment, the supporting member 3 is composed of sections 3-1 to 3-8 each of which has a sector-shaped cross-section and which are interconnected to each other by resilient members such as springs (not shown). The outside periphery of the supporting member 3 is cylindrical so as to contact the inside cylindrical periphery of the cylindrical substrate. At the central portion of the supporting member, as shown in FIG. 3(b), there is formed a central bore for putting in and out a center rod 41 having a taper. As shown in FIG. 3(b), insertion of the center rod 41 forces the supporting member to expand outwardly and thus the cylindrical substrate is held while it is pressed. The contact pressure upon pressing can be controlled depending on the axial displacement of the center rod 4-1.

[0042] Alternatively, the supporting member 3 may be formed of a resilient material such as a hard urethane resin or a rubber.

[0043] The center rod 4-1 has a center axis 19 passing through the supporting member, about which the cylindrical substrate is rotated for inlay process.

[0044] The outer surface of the substrate 11 is then

washed and applied with a photosensitive coating to form the photosensitive layer 16 as shown in FIG. 4.

[0045] Thereafter, the flanges 14, 15 are attached to the substrate 11 having a photosensitive layer coated. Each of the flanges 14, 15 is in the form of a disk having an outer section serving as a lid and having an outer diameter nearly equal to that of the cylindrical substrate 11, and an inner section having an outside diameter smaller than that of the outside section. At the center of the disk, a bore 28 is formed. The outside diameter of the inner section is equal to or slightly larger than the inside diameter of the thin wall portions 12a 13a. Thus, the flanges 14, 15 can be fixedly secured to the substrate 11 with the smaller diameter sections being tightly fitted into the thin wall portions 12a, 13a. The flanges 14, 15 are thus secured to the respective ends of the cylindrical substrate 11 in a lid like manner. The photoreceptor preferably has a cylindricity of 5 to 40 μm with a center of a shaft C of the cylindrical substrate 11, in the state of the flanges 14, 15 being attached. The flange 14 has a gear 14a on a periphery portion. There is formed a bore 18 for fixing the shaft at the central portion of each flange.

[0046] Description will be next made of the constitution of the electrophotographic photoreceptor. The photoreceptor is preferably applied to an organic electrophotographic photoreceptor (also referred to as

organic photoreceptor) from the standpoint of costs and environmental acceptability, although it can be applied to an inorganic photoreceptor using selenium or amorphous silicon. The organic photoreceptor as used herein is intended to refer to a photoreceptor using an organic compound given at least one of charge transport function and charge generation function which are indispensable for constituting an electrophotographic photoreceptor. The organic photoreceptor includes any customarily employed organic photoreceptor using an organic charge transport material or an organic charge generation material, or using a polymeric complex material having both charge transport and generation functions.

[0047] Although the layer structure of the organic photoreceptor is not limited, the photosensitive layer may be preferably a laminate of a charge generating layer and a charge transporting layer or a single layer having both charge transport and generation functions. A protecting layer may be preferably provided over the photosensitive layer.

[0048] Cylindrical Substrate

In the invention, a drum of metal such as aluminum or nickel may be suitably used as the cylindrical substrate. The specific electric resistivity of the cylindrical substrate is preferably not more than $10^3 \Omega\text{cm}$ at room temperature.

[0049] Interlayer

In the invention, an interlayer having a barrier function may be interposed between the electrically conductive substrate and the photosensitive layer.

[0050] In the invention, the interlayer (including an undercoat layer) may be also formed for the purpose of improving the adhesion between the electrically conductive substrate and the photosensitive layer or for minimizing charge injection from the substrate. Examples of the material of the interlayer include polyamide resins, vinyl chloride resins, vinyl acetate resins, and copolymer resins comprising at least two repeating units of these resins. Of these subbing resins, polyamide resins are preferable as the resins which are capable of minimizing an increase in residual potential accompanied under repeated use. Further, the thickness of the interlayer comprised of these resins is preferably between 0.01 and 0.5 μm .

[0051] It is particularly preferred that the interlayer be comprised of a hardenable metal resin obtainable by thermally hardening an organic metal compound such as a silane coupling agent or a titanium coupling agent. The thickness of the interlayer comprised of the hardenable metal resin is preferably between 0.1 and 2 μm .

[0052] Photosensitive Layer

In the structure of a photoreceptor, the photosensitive layer preferably has a layered structure

including a charge generating layer (CGL) and a charge transporting layer (CTL), although a single structure photosensitive layer having both of the charge generation function and the charge transport function may be used. An increase of the remaining potential accompanied with repetition of the use can be inhibited and another electrophotographic property can be suitably controlled corresponding to its purpose due to the separation the functions of the photosensitive layer into the charge generation and the charge transport. In the photoreceptor to be negatively charged, it is preferable that the CGL be provided on a subbing layer and the CTL be further provided on the CGL. In the photoreceptor to be positively charged, the order of the CGL and CTL in the negatively charged photoreceptor may be reversed. The most preferable photosensitive layer structure is the structure of the photoreceptor to be negatively charged having the function separated structure.

[0053] The photosensitive layer of the function separated negatively charged photoreceptor will be described in detail below.

Charge Generation Layer:

[0054] The charge generation layer contains one or more charge generation materials (CGM). Other materials such as a binder resin and additives may be contained if desired. Any conventional CGM may be suitably used for the

purpose of the invention. Examples of usable CGM include a phthalocyanine pigment, an azo pigment, a perylene pigment and an azulenium pigment. Among them, the CGM having a steric and potential structure capable of taking a stable intermolecular aggregated structure can strongly inhibit the increasing of the remaining potential accompanied with the repetition of use. Specifically, examples of such the CGM include a phthalocyanine pigment and a perylene pigment each having a specific crystal structure. For example, a titanylphthalocyanine having the maximum peak of Bragg angle 2θ of Cu-K α ray at 27.2° and a benzimidazoleperylene having the maximum peak of Bragg angle 2θ of Cu-K α ray at 12.4° as the CGM are almost not deteriorated by the repetition of use and the increasing of the remaining potential is small.

[0055] A known binder can be used in the charge generation layer as the dispersion medium of the CGM. Examples of the most preferable resin include a formal resin, butyral resin, a silicone resin, a silicon-modified butyral resin and a phenoxy resin. The charge generation material is preferably used in an amount of 20 to 600 parts by mass per 100 parts by mass of the binder resin. By the use of such a resin, an increase of the remaining potential accompanied with the repetition of use can be minimized. The thickness of the charge generation layer is preferably from 0.01 μm to 2 μm .

[0056] Charge transport Layer:

The charge transport layer contains a charge transport material (CTM) and a layer-formable binder resin in which the CTM is dispersed. An additive such as an antioxidant may be further contained if desired.

[0057] Any customarily employed CTM may be used for the purpose of the invention. For example, a triphenylamine derivative, a hydrazone compound, a styryl compound, a benzidine benzyl compound and a butadiene compound may be used as the CTM. These charge transport material are usually dissolved in a suitable binder resin to form a layer. Among them, the CTM capable of minimizing the increasing of the remaining potential accompanied with repetition of use is one having a high electron mobility, and the difference in the ionization potential between the CTM and the CGM to be used in combination with the CTM is preferably not more than 0.5 (eV), more preferably not more than 0.25 (eV).

[0058] The ionization potential of the CGM and CTM is measured by a surface analyzer AC-1 (manufactured by Riken Keiki Co., Ltd.).

[0059] Examples of the resin to be used for CTL include a polystyrene, an acryl resin, a methacryl resin, a vinyl chloride resin, a vinyl acetate resin, a poly(vinyl butyral) resin, an epoxy resin, a polyurethane resin, a phenol resin, a polyester resin, an alkyd resin, a

polycarbonate resin, a silicone resin, a melamine resin, a copolymer containing two or more kinds of the repeating unit contained the foregoing resins, and a high molecular weight organic semiconductive material such as poly(N-vinylcarbazole) other than the foregoing insulating resins.

[0060] Above all, the polycarbonate resin is most preferable as the binder for CTL. The polycarbonate resin is most preferable since the resin simultaneously improves the dispersing ability of the CTM and the electrophotographic property. The ratio of the binder resin to the charge transport material is preferably from 10 to 200 parts by mass to 100 parts by mass of the binder resin, and the thickness of the charge transport layer is preferably from 10 to 40 μm .

[0061] A coating method such as an immersion coating, a spray coating and coating by a coating amount controlling circular coating means may be used for preparing the inventive photoreceptor. Especially, the coating by the coating amount controlling circular coating method is preferably used so as to inhibit dissolution of the under layer as small as possible and to attain uniform coating. Accordingly, an electrophotographic photoreceptor having a cylindrical substrate with the roundness maintained. The coating amount controlling circular coating means is described in JP-Tokukaisho-58-189061A.

[0062] Description will be next made of the toner used

in the invention. The toner is preferably in the form of mono-dispersed or nearly mono-dispersed particles. The ratio ($Dv50/Dp50$) of a 50% volume particle diameter ($Dv50$) to a 50% number particle diameter ($Dp50$) can be 1.0 to 1.15, preferably 1.0 to 1.13. When the ratio is over 1.15, since the particle size distribution widens, it may not be possible to achieve the object of the invention.

[0063] It is required that the ratio ($Dv75/Dp75$) of a cumulative 75% volume particle diameter from the largest particle diameter of the toner particle ($Dv75$) to a cumulative 75% number particle diameter from the largest particle diameter of the toner ($Dp75$) is 1.0 to 1.20. When the ratio is over 1.20, the existence ratio of small particle diameter components increases, so as to cause an increase of weakly charged components, formation of inversely charged toners and formation of excessively charged components. As a consequence, the resolution and cleaning efficiency will be deteriorated to cause image defects such as unevenness of a halftone image.

[0064] The toner particles having a particle diameter of $0.7 \times (Dp50)$ or less accounts for 10 % by number or less of a total number of the toner particles are further required. When exceeding the 10 % by number, the existence ratio of small particle diameter components increases, so as to cause an increase of weakly charged components, formation of inversely charged toners and formation of

excessively charged components. As a consequence, the resolution and cleaning efficiency will be deteriorated to cause image defects such as unevenness of a halftone image.

[0065] In the invention, since an electrostatic latent image formed on a cylindrical electrophotographic photoreceptor having a cylindricity of 5 to 40 μm is developed with a developer containing the above toner having the specific particle distribution characteristics, the resolution and cleaning efficiency are improved so that clear and sharp electrophotographic images free of unevenness of halftone image portions can be obtained.

[0066] A cleaning failure is apt to be caused with a photoreceptor having a high cylindricity. This results in a reduction of resolution and unevenness of halftone images. However, when the latent image formed on the photoreceptor is developed with a developer containing such toner having the specific particle distribution characteristic, clear, sharp images free of the above defects may be obtained.

[0067] The 50 percent volume particle diameter ($Dv50$) is preferably from 2 to 8 μm , more preferably from 3 to 7 μm . By adjusting the diameter to the above range, it is possible to enhance resolution. By adjusting $Dv50/Dp50$ and $Dv75/Dp75$ to the specified values as well as by adjusting $Dv50$ to such a value, it is possible to reduce the portion of toner particles having a minute particle diameter, even though the toner is containing particles having a

relatively small diameter, and it is possible to improve cleaning properties and toner transferring rate over an extended period of time, thereby forming stable images that are clear and sharp.

[0068] In the invention, the cumulative 75 percent volume particle diameter ($Dv75$) from the largest particle and the cumulative 75 number particle diameter ($Dp75$) from the largest particle, as described herein, refer to the volume particle diameter and the number particle diameter at the position of the particle size distribution which show 75 percent of the cumulative frequency with respect to the sum of the volume and the sum of the number from the largest particle.

[0069] In the invention, the 50 percent volume particle diameter ($Dv50$), 50 percent number particle diameter ($Dp50$), cumulative 75 percent volume particle diameter ($Dv75$), and cumulative 75 percent number particle diameter ($Dp75$) may be determined by measurement with a Coulter Counter Type TAPII or a Coulter Multisizer (both are manufactured by Coulter Inc.).

[0070] The proportion of toner particles having a diameter of $0.7 \times Dp50$ or less is 10 percent by number. The amount of such small particle toner may be measured employing an Electrophoretic Light Scattering Spectrophotometer ELS-800, manufactured by Otsuka Electronics Co., Ltd.

[0071] In the technical field of the invention in which electrostatic latent images are visualized employing dry system development, as an electrostatic image developing toner employed are those which are prepared by adding an external additive to color particles (mother toner particles) containing at least a colorant and a binder resin. However, as long as specifically there occur no problems, it is generally described that the color particles are not differentiated from the electrostatic latent image developing toner. In the invention, the particle diameter and particle size distribution of the differentiate result in the same measurement values.

[0072] The particle diameter of external additive is in an order of nm in terms of the number average primary particle. It is possible to determine the diameter employing an Electrophoretic Light Scattering Spectrophotometer "ELS-800" (manufactured by Otsuka Electronics Co., Ltd.).

[0073]

The constitution and production method of the toner having the above described particle size distribution will now be described in detail below.

[0074] <Toner> It is preferable to use a coalesced type toner which is prepared by salting out and fusing resinous particles comprising a release agent and colorant particles.

[0075] The reason for this is presumed as follows. The use of such a toner makes it possible to prepare toners having the above described particle size distribution, and to prepare toner particles which exhibit uniform surface properties of each particle, so that the effects of the invention are exhibited without degrading transferability.

[0076] The "salting-out/fusion", as described above, refers to simultaneous occurrence of salting-out (aggregation of particles) and fusion (disappearance of the boundary surface among particles) or an operation to render salting-out and fusion to occur simultaneously. In order to render salting-out and fusion to occur simultaneously, it is necessary to aggregate particles (resinous particles and colorant particles) at temperatures higher than or equal to the glass transition temperature (T_g) of resins constituting the resinous particles.

[0077] <Releasing Agent> The releasing agent employed for the purpose of the invention is not specifically limited. However, it is preferred that a crystalline ester compound (hereinafter named "specific ester compounds") of the following formula (1) be used as the releasing agent:

[0078] General formula (1): $R_1-(OCO-R_2)_n$
(R_1 and R_2 each represent a hydrocarbyl group having 1 to 40 carbon atoms, which may have a substituent and n is an integer from 1 to 4.)

<specific ester compounds>

In the general formula (1) of the specific ester compounds, R1 and R2 each represent hydrocarbyl group which may have a substituent.

[0079] The hydrocarbyl group R₁ has from 1 to 40 carbon atoms, preferably from 1 to 20 carbon atoms, more preferably from 2 to 5 carbon atoms.

[0080] The hydrocarbyl group R₂ has from 1 to 40 carbon atoms, preferably has from 16 to 30 carbon atoms, more preferably from 18 to 26 carbon atoms.

[0081] In the general formula (1), the integer n is from 1 to 4, preferably from 2 to 4, more preferably 3 or 4 and particularly 4.

[0082] The specific ester compound may be synthesized by a dehydration condensation reaction of an alcohol compound and a carbonic acid.

[0083] Especially preferable example of the specific ester compound is pentaerthritoltetrabehenate.

[0084] Examples of the specific ester compound include those represented by the following formulas 1) to 26):

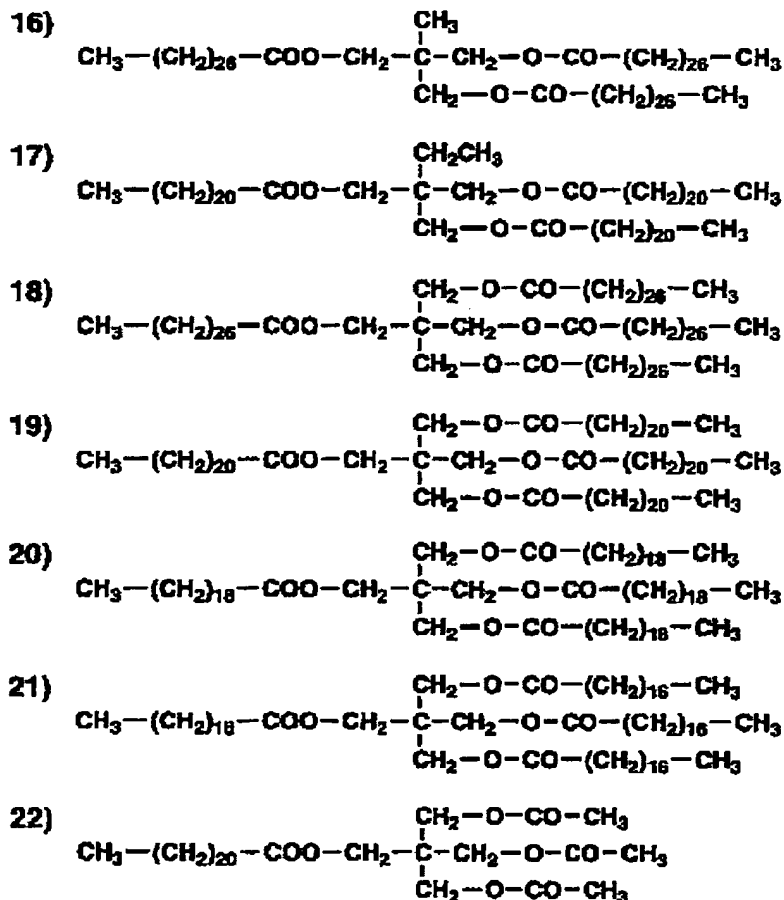
[0085]

[Chemical Formula-1]

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

[0086]

[Chemical Formula-2]



[0087] <Content of the Releasing Agent> The amount of the releasing agent in the toner is generally from 1 to 30 percent by mass, preferably from 2 to 20 percent by mass, particularly preferably from 3 to 15 percent by mass.

[0088] <Resinous Particles Comprising Releasing Agent>
In the invention, the "resinous particles containing

a releasing agent" may be obtained as latex particles by dissolving the releasing agent in a monomer to obtain a binding resin, and then dispersing the resulting monomer solution into water based medium, and subsequently polymerizing the resulting dispersion.

[0089] The weight average particle diameter of the resinous particles is preferably 50 to 2,000 nm. Examples of the polymerization method employed to obtain resinous particles, in which binding resins comprise releasing agents, include granulation polymerization methods such as an emulsion polymerization method, a suspension polymerization method, a seed polymerization method, and the like.

[0090] The following method (hereinafter referred to as a "mini-emulsion method") may be mentioned as a preferable polymerization method to obtain resinous particles comprising releasing agents. A monomer solution, which is prepared by dissolving releasing agents in monomers, is dispersed into a water based medium prepared by dissolving surface active agents in water at a concentration of less than the critical micelle concentration so as to form oil droplets in water, while utilizing mechanical energy. Subsequently, water-soluble polymerization initiators are added to the resulting dispersion and the resulting mixture undergoes radical polymerization. Further, instead of adding the water-

soluble polymerization initiators, or along with the water-soluble polymerization initiators, oil-soluble polymerization initiators may be added to the monomer solution.

[0091] A dispersing device for forming an oil droplets in water dispersion, utilizing mechanical energy, is not particularly limited, and may be, for example, a stirrer "CLEARMIX" (produced by M-Technic Co., Ltd.) provided with a high speed rotor, ultrasonic dispersing device, a mechanical homogenizer, a Manton-Gaulin homogenizer, a pressure type homogenizer, and the like. Further, the diameter of dispersed particles is generally 10 to 1,000 nm, and is preferably 30 to 300 nm.

[0092] <Binder Resin> The binder resin, which constitutes the toner of the invention, is preferably a resin which comprises high molecular weight components having a peak, or a shoulder, in the region of 100,000 to 1,000,000, as well as low molecular weight components having a peak, or a shoulder, in the region of 1,000 to 20,000 in terms of the molecular weight distribution determined by GPC.

[0093] A method for measuring the molecular weight of resins, employing GPC, is as follows. Added to 1 ml of THF is a measured sample in an amount of 0.5 to 5.0 mg (specifically, 1 mg), and is sufficiently dissolved at room temperature while stirring employing a magnetic stirrer and

the like. Subsequently, after filtering the resulting solution employing a membrane filter having a pore size of 0.45 to 0.50 μm , the filtrate is injected in a GPC.

[0094] Measurement conditions of GPC are described below. A column is stabilized at 40°C, and THF is flowed at a rate of 1 ml per minute. Then measurement is carried out by injecting approximately 100 μl of the sample at a concentration of 1 mg/ml. It is preferable that commercially available polystyrene gel columns are combined and used. For example, it is possible to cite combinations of Shodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, and 807, produced by Showa Denko Co., Ltd. combinations of TSKgel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard column, produced by Tosoh Co., Ltd. As a detector, a refractive index detector (IR detector) or a UV detector is preferably employed. When the molecular weight of samples is measured, the molecular weight distribution of the sample is calculated employing a calibration curve which is prepared employing monodispersed polystyrene as standard particles. Approximately ten polystyrene samples are preferably employed for determining the calibration curve.

[0095] The composition materials of resinous particles and the preparation method (polymerization method) thereof will now be described.

[Monomer]

Of polymerizable monomers which are employed to prepare resinous particles, radical polymerizable monomers are essential components, and if desired, crosslinking agents may be employed. Further, at least one of the radical polymerizable monomers having an acidic group or radical polymerizable monomers having a basic group, described below, is preferably incorporated.

(1) Radical Polymerizable Monomers

Radical polymerizable monomers are not particularly limited. It is possible to employ conventional radical polymerizable monomers known in the art. Further, they may be employed in combination of two or more types so as to satisfy desired properties.

[0096] Specifically, employed may be aromatic vinyl monomers, acrylic acid ester based monomers, methacrylic acid ester based monomers, vinyl ester based monomers, vinyl ether based monomers, monoolefin based monomers, diolefin based monomers and halogenated olefin monomers.

[0097] As the aromatic vinyl monomer, there may be mentioned, for example, styrene based monomers and derivatives thereof such as styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-methoxystyrene, p-phenylstyrene, p-chlorostyrene, p-ethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, p-n-dodecylstyrene, 2,4-dimethylstyrene and 3,4-dichlorostyrene.

[0098] As the acrylic acid ester bases monomers and methacrylic acid ester monomers, there may be mentioned, for example, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, phenyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, ethyl β -hydroxyacrylate, propyl γ -aminoacrylate, stearyl methacrylate, dimethyl aminoethyl methacrylate and diethyl aminoethyl methacrylate.

[0099] Examples of the vinyl ester based monomer include vinyl acetate, vinyl propionate and vinyl benzoate.

[0100] Examples of the vinyl ether based monomer include vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, vinyl isobutyl ether and vinyl phenyl ether.

[0101] Examples of the monoolefin based monomer include ethylene, propylene, isobutylene, 1-butene, 1-pentene and 4-methyl-1-pentene.

[0102] Examples of the diolefin based monomer include butadiene, isoprene and chloroprene.

[0103] Examples of the halogenated olefin based monomer include vinyl chloride, vinylidene chloride and vinyl bromide.

[0104] (2) Crosslinking Agent: A radical polymerizable crosslinking agent may be used to improve the desired properties of toner. Examples of the radical polymerizable crosslinking agent include those having at

least two unsaturated bonds such as divinylbenzene, divinyl naphthalene, divinyl ether, diethylene glycol methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate and diallyl phthalate.

[0105] (3) Radical Polymerizable Monomers Having an Acidic Group or a Basic Group: As radical polymerizable monomers having an acidic group or a basic group, there may be mentioned, for example, amine based compounds such as monomers having a carboxyl group, monomers having a sulfonic acid group, and amine based compounds such as primary, secondary, and tertiary amines and quaternary ammonium salts.

[0106] The radical polymerizable monomer having an acidic group may be a monomer having a carboxyl group, such as acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, cinnamic acid, monobutyl maleate or monooctyl maleate.

[0107] Examples of the monomers having sulfonic acid include styrenesulfonic acid, allylsulfosuccinic acid and octyl allylsulfosuccinate.

[0108] The above monomers may be in the form of salts of alkali metals such as sodium or potassium, or salts of alkali earth metals such as calcium.

[0109] As the radical polymerizable monomer having a basic group, there may be mentioned amine based compounds. Examples of the amine compound include dimethylaminoethyl

acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, and quaternary ammonium salts of these four compounds; 3-dimethylaminophenyl acrylate, 2-hydroxy-3-methacryloxypropyl-trimethylammonium salt; acrylamide, N-butylacrylamide, N,N-dibutylacrylamide, piperidylacrylamide, methacrylamide, N-butylmethacrylamide, N-octadecylacrylamide; vinylpyridine; vinylpyrrolidone; vinyl N-methylpyridinium chloride, vinyl N-ethylpyridinium chloride, N,N-diallylmethylammonium chloride and N,N-diallylethylammonium chloride.

[0110] The amount of the radical polymerizable monomer having an acidic group or a basic group is preferably 0.1 to 15 percent by mass based on a total weight of the monomers, although the range is dependent on the characteristic. The amount of the radical polymerizable crosslinking agent is preferably 0.1 to 10 percent by mass based on a total weight of the radical polymerizable monomers.

[0111] [Chain Transfer Agent] For the purpose of regulating the molecular weight of resinous particles, it is possible to employ a customarily used chain transfer agent.

[0112] The chain transfer agent is not particularly limited. Examples of the chain transfer agent include mercaptans such as octylmercaptan, dodecylmercaptan and

tert-dodecylmercaptan, mercaptopropionates such as n-octyl-3-mercaptopropionate, carbon tetrabromide, and styrene dimer.

[0113] [Polymerization Initiator] A radical polymerization initiator may be suitably employed in the invention, as long as it is water-soluble. Examples of the polymerization initiator include persulfate salts (e.g. potassium persulfate and ammonium persulfate), azo based compounds (4,4'-azobis-4-cyanovaleric acid and salts thereof and 2,2'-azobis(2-amidinopropane) salts) and peroxides.

[0114] Further, if desired, it is possible to employ the radical polymerization initiators as redox based initiators by combining them with reducing agents. By employing the redox based initiators, it is possible to increase polymerization activity and decrease polymerization temperature so that a decrease in polymerization time is expected.

[0115] The polymerization temperature is not specifically limited, as long as it is higher than the lowest radical formation temperature of the polymerization initiator. For example, the temperature range of 50 to 90°C is employed. However, by employing a combination of polymerization initiators such as hydrogen peroxide-reducing agent (ascorbic acid and the like), which is capable of initiating the polymerization at room

temperature, it is possible to carry out polymerization at least room temperature.

[0116] [Surface Active Agent] In order to perform polymerization employing the aforementioned radical polymerizable monomers, it is preferable to conduct oil droplet dispersion in a water based medium employing a surface active agent. Surface active agents, which are employed for the dispersion, are not particularly limited, and it is possible to cite ionic surface active agents described below as suitable ones.

[0117] Examples of the ionic surface active agent include sulfonic acid salts (sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium arylalkyl polyethersulfonate, sodium 3,3-disulfondiphenylurea-4,4-diazo-bis-amino-8-naphthol-6-sulfonate, sodium ortho-caroxybenzene-azo-dimethylaniline, 2,2,5,5-tetramethyl-triphenylmethane-4,4-diazi-bis- β -naphthol-6-sulfonate) and sulfuric acid ester salts (sodium dodecylsulfonate, sodium tetradecylsulfonate, sodium pentadecylsulfonate and sodium octylsulfonate), fatty acid salts (sodium oleate, sodium laureate, sodium caprate, sodium caprylate, sodium caproate, potassium stearate and calcium oleate).

[0118] Further, a nonionic surface active agent may also be employed. Examples of the nonionic surface active agent include polyethylene oxide, polypropylene oxide, a combination of polypropylene oxide and polyethylene oxide,

alkylphenol polyethylene oxide, esters of polyethylene glycol with higher fatty acids, esters of polypropylene oxide with higher fatty acids and sorbitan esters.

[0119] <Colorant> As a colorant which constitutes the toner of the invention, there may be used an inorganic pigment, an organic pigment or a dye.

[0120] The inorganic pigment may be one which is conventionally known in the art. Specific examples of the inorganic pigment are exemplified below.

[0121] As a black pigment such as carbon black (e.g. furnace black, channel black, acetylene black, thermal black and lamp black), and in addition, magnetic powders such as magnetite and ferrite.

[0122] If desired, the inorganic pigment may be employed individually or in combination of a plurality of these. Further, the added amount of the pigments is generally between 2 and 20 percent by mass, preferably between 3 and 15 percent by mass, based on the polymer.

[0123] When the toner is employed as a magnetic toner, it is possible to add magnetite. In that case, from the viewpoint of providing specified magnetic properties, the magnetite is incorporated into the toner preferably in an amount of 20 to 60 percent by mass.

[0124] As the organic pigment and dye, publicly known ones may be employed. Specific examples of the organic pigments and dyes are exemplified below.

[0125] Examples of magenta and red pigments include C.I. Pigment Red 2, C.I. Pigment Red 3, C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 6, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 15, C.I. Pigment Red 16, C.I. Pigment Red 48:1, C.I. Pigment Red 53:1, C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 123, C.I. Pigment Red 139, C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Red 149, C.I. Pigment Red 166, C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 178 and C.I. Pigment Red 222.

[0126] Examples of orange and yellow pigments include C.I. Pigment Orange 31, C.I. Pigment Orange 43, C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14, C.I. Pigment yellow 15, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 94, C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment yellow 180, C.I. Pigment Yellow 185, C.I. Pigment Yellow 155 and C.I. Pigment Yellow 156.

[0127] Examples of the green and cyan pigments include C.I. Pigment Blue 15, C.I. Pigment Blue 15:2, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 16, C.I. Pigment Blue 60 and C.I. Pigment Green 7.

[0128] Examples of the dye include C.I. Solvent Red 1, 49, 52, 58, 63, 111, 122; C.I. Solvent Yellow 19, 44, 77, 79, 81, 82, 93, 98, 103, 104, 112, 162; C.I. Solvent Blue 25, 36, 60, 70, 93 and 95. Further these may be employed in combination as a mixture.

[0129] These organic pigments and dyes may be employed

individually or in combination of selected ones, if desired. The amount of the pigment is generally between 2 and 20 percent by mass, preferably between 3 and 15 percent by mass, based on the polymer.

[0130] The colorant may also be employed after being subjected to surface modification. As the surface modifying agent, those conventionally known in the art may be used. Specific examples of the modifying agent include silane coupling agents, titanium coupling agents and aluminum coupling agents.

[0131] <External Additive> For the purpose of improving fluidity as well as chargeability, and of enhancing cleaning properties, the toner of the invention may be employed in conjunction with a so-called external additive. The external additive is not particularly limited, and various types of fine inorganic particles, fine organic particles, and lubricants may be employed.

[0132] The fine inorganic particles may be those conventionally known in the art. Specific examples of the inorganic particles include silica, titanium and alumina particles. These fine inorganic particles are preferably hydrophobic. Specific examples of commercially available fine silica particles include R-805, R-976, R-974, R-972, R-812, and R-809 manufactured by Nippon Aerosil Co.; HVK-2150 and H-200 manufactured by Hoechst Co.; TS-720, TS-530, TS-610, H5, and MS5 manufactured by Cabot Corp.

[0133] Specific examples of commercially available fine titanium particles include T-805 and T-604 manufactured by Nippon Aerosil Co.; MT-100S, MT-100B, MT-500BS, MT-600, MT-600SS and JA-1 manufactured by Teika Co.; TA-300SI, TA-500, TAF-130, TAF-510 and TAF-510T manufactured by Fuji Titan Co.; and IT-S, IT-OA, IT-OB and IT-OC manufactured by Idemitsu Kosan Co.

[0134] Specific examples of commercially available fine alumina particles include RFY-C and C-604 manufactured by Nippon Aerosil Co.; and TTO-55 manufactured by Ishihara Sangyo Co.

[0135] Further, as fine organic particles, there may be used fine spherical organic particles having a number average primary particle diameter of 10 to 2,000 nm. The organic particles may be those of a homopolymer or copolymer of styrene or methyl methacrylate.

[0136] The lubricant may be, for example, a metal salt of a higher fatty acid, such as a salt of stearic acid with a metal such as zinc, aluminum, copper, magnesium or calcium; a salt of oleic acid with a metal such as zinc, manganese, iron, copper or magnesium; a salt of palmitic acid with a metal such as zinc, copper, magnesium or calcium; a salt of linoleic acid with a metal such as zinc or calcium; or a salt of ricinolic acid with a metal such as zinc or calcium.

[0137] The amount of the external agent is preferably

0.1 to 5 percent by mass based on the toner. It is preferred that the toner be a coalesced type toner obtained by salting out/fusing resinous particles comprising releasing agents and colorant particles in a water based medium. By salting out/fusing the resinous particles comprising releasing agents, as described above, a toner is obtained in which the releasing agents are finely depressed. Further, such a toner exhibits stable chargeability in addition to the effects attained by the specific particle diameter distribution characteristics.

[0138] In addition, the toner particles have uneven surfaces as from the production stage, and a coalesced type toner is obtained by fusing resinous particles and colorant particles. Therefore, differences in the shape as well as surface properties among toner particles are minimal. As a result, the surface properties tend to be uniform. Thus difference in charging and transferring properties among toner particles tends to be minimized so that it is possible to maintain excellent charging and transferring properties.

[0139] <Toner Production Process> One example of the method for producing the toner of the invention is as follows: (1) a dissolution process in which a releasing agent is dissolved in a monomer to obtain a monomer solution; (2) a dispersion process in which the resulting monomer solution is dispersed into a water based medium;

(3) a polymerization process in which the resulting water based dispersion of the monomer solution is subjected to polymerization so that dispersion (latex) of resinous particles comprising the releasing agents is prepared; (4) a salting-out/fusion process in which the resulting resinous particles and the colorant particles are subjected to salting-out/fusion in a water based medium to obtain coalesced particles (toner particles); (5) a filtration and washing process in which the resulting coalesced particles are collected from the water based medium employing filtration, and surface active agents and the like are removed from the coalesced particles; (6) a drying process in which washed coalesced particles are dried; and (7) an external additive addition process may be optionally included in which an external additives is added to the dried coalesced particles.

[0140] [Dissolution Process] Methods for dissolving releasing agents in monomers are not particularly limited.

[0141] The amount of the releasing agent dissolved in the monomer is such that the final toner contains generally 1 to 30 percent by mass, preferably 2 to 20 percent by mass, more preferably 3 to 15 percent by mass, of the releasing agent.

[0142] If desired, an oil-soluble polymerization initiator and an oil-soluble components may be incorporated into the monomer solution.

[0143] [Dispersion Process] Methods for dispersing the monomer solution into a water based medium are not particularly limited. However, a method is preferred in which dispersion is carried out employing mechanical energy. The monomer solution is preferably subjected to oil droplet dispersion (essentially an embodiment in a mini-emulsion method), employing mechanical energy, especially into a water based medium prepared by dissolving a surface active agent at a concentration of lower than its critical micelle concentration.

[0144] A dispersing device to conduct oil droplet dispersion employing mechanical energy, is not particularly limited. For example, "CLEARMIX", an ultrasonic homogenizer, a mechanical homogenizer, a Manton-Gaulin homogenizer or a pressure type homogenizer may be used. Further, the dispersion diameter is generally 10 to 1,000 nm, preferably 30 to 300 nm.

[0145] [Polymerization Process] Basically, any conventionally known polymerization method, such as an emulsion polymerization method, a suspension polymerization method or a seed polymerization method, may be employed.

[0146] One example of the preferred polymerization method is a mini-emulsion method, in which radical polymerization is carried out by adding a water-soluble polymerization initiator to a dispersion obtained by oil droplet dispersing a monomer solution, employing mechanical

energy, into a water based medium prepared by dissolving a surface active agent at a concentration lower than its critical micelle concentration.

[0147] [Salting-Out/Fusion Process] In the salting-out/fusion process, a colorant particle dispersion is added to a dispersion containing resinous particles obtained by the polymerization process so that the resinous particles and the colorant particles are subjected to salting-out/fusion in a water based medium.

[0148] Further, in the salting-out/fusion process, internal agent particles such as of a charge controlling agent may be fused and adhered together with the resinous particles and the colorant particles.

[0149] The water based medium as used herein refers to a medium containing water as a major component (at least 50 percent by mass). Components other than water may include a water-soluble organic solvent. Illustrative of suitable solvents are methanol, ethanol, isopropanol, butanol, acetone, methyl ethyl ketone and tetrahydrofuran. Of these, an alcohol such as methanol, ethanol, isopropanol or butanol in which a resin is not dissolved is preferably used.

[0150] The colorant particles employed in the salting-out/fusion process may be prepared by dispersing colorants into a water based medium. Dispersion of the colorant particles may be carried out in a state that the

concentration of the surface active agent in water is adjusted to at least critical micelle concentration (CMC).

[0151] A dispersing device used to disperse colorant particles is not particularly limited. Examples of the dispersing device include "CLEARMIX", ultrasonic homogenizers, mechanical homogenizers, Manton-Gaulin and pressure type homogenizers, and medium type homogenizers such as sand grinders, Getman mill and diamond fine mills. Further, the surface active agent used in the salting-out/fusion process may be the same as the previously described surfactant.

[0152] The colorant particles may be surface-modified. One suitable surface modification method is as follows; colorant particles are dispersed in a solvent, and a surface modifier is added to the resulting dispersion. Subsequently the resulting mixture is heated to start reaction. After completing the reaction, colorant particles are collected by filtration and repeatedly washed with the same solvent. Subsequently, the washed colorant particles are dried to obtain the colorant (pigment) which have been treated with the surface modifier.

[0153] The salting-out/fusion process is a process in which a salting-out agent containing an alkaline metal salt and/or an alkaline earth metal salt is added to an aqueous medium containing resinous particles and colorant particles as the coagulant at a concentration higher than the

critical aggregation concentration. Subsequently, the resulting aggregation is heated above the glass transition point of the resinous particles so that fusion is carried out while simultaneously conducting salting-out. During this process, an organic solvent which is infinitely soluble in water may be added.

[0154] In the alkali metal salt or alkaline earth metal salt employed as a salting-out agent, the alkali metal may be lithium, potassium or sodium, while the alkaline earth metal may be magnesium, calcium, strontium or barium. Of these, potassium, sodium, magnesium, calcium and barium are preferable. The salt may be a chloride, a bromide, an iodide, a carbonate or a sulfate.

[0155] Examples of the organic solvent, which is infinitely soluble in water, include methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, ethylene glycol, glycerin, or acetone. Of these, preferred are alcohols having not more than 3 carbon atoms, such as methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol, and specially, 2-propanol is preferable.

[0156] In the salting-out/fusion process, it is preferred that the hold-over time after the addition of the salting-out agent be as short as possible. Namely, it is preferred that, after the addition of the salting-out agent, the dispersion containing resinous particles and colorant particles be heated as soon as possible to a temperature higher than the glass transition point of the resinous

particles.

[0157] The reason for this is not well understood. However, problems occur in which the aggregation state of particles varies depending on the hold-over time after salting out so that the particle diameter distribution becomes unstable and surface properties of fused toner particles fluctuate.

[0158] The period of time from the addition of the salting-out agent to the start of heating (hold-over time) is generally not more than 30 minutes, preferably not more than 10 minutes.

[0159] The temperature at which the salting-out agent is added is not particularly limited, and is preferably not higher than the glass transition temperature of resinous particles.

[0160] Further, in the salting-out/fusion process, it is desired that the temperature be quickly increased by heating. The rate of temperature increase is preferably no less than 1°C/minute. The maximum rate of temperature increase is not particularly limited. However, in view of preventing the formation of coarse grains due to rapid salting-out/fusion, the rate is preferably not more than 15°C/minute.

[0161] After the dispersion containing resinous particles and colorant particles has been heated to a temperature higher than the glass transition point, it is

important to continue the salting-out/fusion by maintaining the temperature of the dispersion for a specified period of time. Thereby, the growth of toner particles (aggregation of resinous particles as well as colorant particles) and fusion (disappearance of the interface between particles) are effectively proceeded. As a result, it is possible to enhance the durability of the finally obtained toner.

[0162] Further, after terminating the growth of coalesced particles, fusion by heating may be continued.

[0163] [Filtration and Washing] In the filtration and washing process, the toner particles are collected by filtration from the toner particle dispersion obtained by the process previously described. In the washing step, adhered materials such as the surface active agent and salting-out agent are removed from the collected toner particles (a caked aggregation).

[0164] The filtration method is not particularly limited, and may be a centrifugal separation method, a vacuum filtration method which is carried out employing Nutsche, a filtration method which is carried out employing a filter press.

[0165] [Drying Process] The washed toner particles are then dried in this process.

[0166] As a dryer employed in this process, there may be used a spray dryer, a vacuum freeze dryer or a vacuum dryer. Further, a standing tray dryer, a movable tray dryer,

a fluidized-bed layer dryer, a rotary dryer or a stirring dryer may also be preferably employed.

[0167] It is preferred that the moisture content of the dried toner be not more than 5 percent by mass, more preferably not more than 2 percent by mass.

[0168] Further, when the dried toner particles are aggregated due to weak attractive forces among particles, aggregates may be subjected to pulverization treatment. As a pulverization device, there may be used a mechanical pulverization device such as a jet mill, a Henschel mixer, a coffee mill, or a food processor.

[0169] [External Additive Addition Process] The process is one for adding an external additive to the dry-processed toner particles.

[0170] As an apparatus used for adding the external additive, various types of suitable known mixing devices such as a turbulent mixer, a Henschel mixer, a Nauter mixer, a V-type mixer and the like, are listed.

[0171] As described previously, the amount of the toner particles having a diameter of $0.7 \times D_{p50}$ or less should be 10 percent by number or less. In order to control the toner diameter distribution to fall in this range, it is preferable to reduce the time period for temperature control, that is, to elevate the temperature as fast as possible in the salting-out/fusion stage. The time for elevation is preferably 30 minutes or less, more

preferably 10 minutes or less, and the heating rate is preferably 1°C to 15°C/minute.

[0172] Besides the colorant and releasing agent, other materials which provide various functions as toner materials may be incorporated into the toner. Specifically, a charge control agent may be suitably used. These materials may be added employing various methods such as one in which, during the salting-out/fusion stage, the charge control agent is simultaneously added to the resinous particles and colorant particles so as to be incorporated into the toner. Alternatively, the charge control agent may be incorporated into resinous particles.

[0173] Any conventionally used charge control agent capable of being dispersed in water may be used for the purpose of the invention. Specific examples of the charge controlling agent include nigrosine based dyes, metal salts of naphthenic acid or higher fatty acids, alkoxyamines, quaternary ammonium salts, azo based metal complexes, salicylic acid metal salts and metal complexes thereof.

[0174] <Developer> The toner may be employed in either a single-component developer or a two-component developer.

[0175] In the case of the single-component developer, both a non-magnetic single-component developer and a magnetic single-component developer in which magnetic particles having a diameter of 0.1 to 0.5 μm are

incorporated into the toner may be employed.

[0176] The toner may be blended with a carrier to form a two-component developer. In this case, as magnetic particles of the carrier, there may be used conventional materials known in the art, for example metals such as iron, ferrite, magnetite, alloys of those metals with aluminum or lead. Specifically, ferrite particles are preferred. The volume average particle diameter of the magnetic particles is preferably 15 to 100 μm , more preferably 25 to 80 μm .

[0177] The volume average particle diameter of the carrier can be generally determined employing a laser diffraction type particle size distribution measurement apparatus "HELOS", produced by Sympatec Co., which is provided with a wet type homogenizer.

[0178] The preferred carrier is one in which magnetic particles are further coated with resins, or a so-called resin dispersion type carrier in which magnetic particles are dispersed into resins. Resin compositions for coating are not particularly limited. For example, employed are olefin based resins, styrene based resins, styrene-acryl based resins, silicone based resins, ester based resins, or fluorine containing polymer based resins. Further, resins, which constitute the resin dispersion type carrier, are not particularly limited, and resins known in the art may be employed. For example, listed may be styrene-acryl based resins, polyester resins, fluorine based resins and phenol

resins.

[0179] <Image Forming Method and Apparatus> FIG.

5 is a cross-sectional view of an example of an image forming apparatus for embodying the image forming method of the invention.

[0180] In FIG. 5, the reference numeral 50 denotes a photoreceptor drum (a photoreceptor) which is an image bearable body. The photoreceptor is prepared by applying an organic photosensitive layer onto the drum, and further by applying a resinous layer onto the resultant photosensitive layer. The drum is grounded and rotated clockwise. Reference numeral 52 is a scorotron charging unit (charging means) which uniformly charges the circumferential surface of photoreceptor drum 50 via corona discharge. Prior to charging, employing the charging unit 52, in order to eliminate the hysteresis of the photoreceptor due to the previous image formation, the photoreceptor surface may be subjected to charge elimination through exposure, employing a precharge exposure section 51 comprised of light emitting diodes.

[0181] After uniformly charging the photoreceptor, image exposure is carried out based on image signals employing an image exposing unit 53. The image exposing unit 53 comprises a laser diode (not shown) as the exposure light source. Scanning onto the photoreceptor drum is carried out employing light of which light path has been

deflected by a reflection mirror 532 through a rotating polygonal mirror 531, f θ lens, and the like, and thus an electrostatic latent image is formed thereon.

[0182] The reversal developing process in this invention is an image formation method in which the surface of the photoreceptor is uniformly charged by the charging unit 52, and a portion on which image exposure is carried out, that is, an exposed portion potential of the photoreceptor (image exposed portion) is developed through a developing process (method). A non-image exposed portion is not developed since developing bias potential is applied to the photoreceptor by a developing sleeve 541.

[0183] The resultant electrostatic latent image is subsequently developed in the development unit 54. The development unit 54, which stores the developer material comprised of a carrier and a toner, is disposed adjacent to the outer peripheral surface of the photoreceptor drum 50. The development is carried out employing the development sleeve 541, internally comprises magnets and rotates while bearing the developer material on its outer peripheral surface. The interior of the developer unit 54 comprises a developer material stirring member 544, a developer material conveying member 543 and a conveying amount regulating member 542. Thus, the developer material is stirred, conveyed and supplied to the development sleeve. The supply amount is controlled by the conveying amount

regulating member 542. The conveyed amount of the developer material varies depending on the linear speed of an applied organic electrophotographic photoreceptor as well as its specific gravity, but is commonly in the range of 20 to 200 mg/cm².

[0184] The developer material comprises a carrier which is prepared by coating insulation resins onto the surface of the aforementioned ferrite as the core, and a toner which is prepared by externally adding an external additive such as silica or titanium oxide, to colored particles comprised of the binder resin, a colorant such as carbon black and a charge controlling agent and which has the specific particle diameter distribution characteristics. The amount of the developer material is regulated employing the conveying amount regulating member, and then conveyed to the development zone, where the latent image developed therewith. At that time, development may be carried out while direct current bias voltage, if desired, alternative current bias voltage is applied to the space between photoreceptor drum 50 and development sleeve 541. In this case, the developer material is subjected to development in a contact or non-contact state with the photoreceptor. The potential of the photoreceptor may be carried out above the developing zone by using a potential sensor 547.

[0185] A recording paper P is supplied to the transfer zone by the rotation of paper feeding roller 57, when

timing for transfer is properly adjusted.

[0186] In the transfer zone, a transfer electrode (transfer section: transferring device) 58 provided adjacent to the peripheral surface of the photoreceptor drum 50 is activated in synchronous with the transferring timing to perform the image transfer onto the recording paper P which has been introduced between the photoreceptor drum 50 and the transfer electrode 58.

[0187] Subsequently, the resultant recording paper P is subjected to charge elimination, employing separation electrode (the separation unit) 59 which has been activated almost concurrently with activation of the transfer electrode 58. Thus, the recording paper P is separated from the circumferential surface of photoreceptor drum 50, and conveyed to a fixing unit 60. Then, after the toner is fused under heat and pressure, provided by heated roller 601 as well as pressure contact roller 602, the resulting recording paper P is ejected to the exterior of the apparatus via paper ejection roller 61. Further, after passage of the recording paper P, the transfer electrode 58 and the separation electrode 59 are retracted from the circumferential surface of photoreceptor drum 50, and is prepared for the formation of subsequent toner images. In FIG. 5, a corotron electrode is used as the transfer electrode 58. The operating condition of the transfer electrode varies with the process speed (peripheral speed)

of the photoreceptor drum 50 and are not specifically specified. Generally, however, the transfer current is in the range of, for example, +100 to +400 μ A, and the transfer voltage is in the range of, for example, from +500 to +2,000 V.

[0188] On the other hand, the photoreceptor drum 50, from which recording paper P has been separated, is subjected to removal of any residual toner and cleaning through pressure contact with a blade 621 of a cleaning unit 62, and then subjected to charge elimination by precharge exposure section 51, as well as subjected to charging employing the charging unit 52. The photoreceptor drum 50 then enters the next image forming process.

[0189] Reference numeral 70 denotes a detachable process cartridge, which is integrally comprised of the photoreceptor, the charging unit, the transfer unit, the separation unit, and the cleaning unit.

[0190] The organic electrophotographic photoreceptor of the invention can generally be applied to electrophotographic apparatuses, laser printers, LED printers, liquid crystal shutter type printers, and the like, and can further be widely applied to apparatuses such as displays, recording media, small volume printing, plate making, facsimile production, and the like, to which common electrophotographic techniques are applied.

[0191]

[Examples] The following examples will further illustrate the invention. However, the embodiment of the invention is not limited to the examples.

[0192] Preparation of Cylindrical Substrate

1. Manufacture of substrate

a. Manufacturing Method of Cylindrical Substrate A-1

Using a contact pressure controlling section 3 shown in FIG. 3, a stainless supporting member (length $D=300\text{mm}$ ($0.84 \times L$)) is pressed and held against the inner periphery of a cylindrical substrate (length $L = 344\text{mm}$, outside diameter = 100mm) of aluminum with a thickness of 2.00mm made by drawing process. Then, the inlay process was carried out with the outside diameter reference to have an inside diameter of 98.40 mm and a length 8 mm from the edge, using a precision CNC both-edge machining device (model BS manufactured by EGURO Inc.).

[0193] While the resulting cylinder was supported by a non-slidable chucks, the surface of the cylindrical substrate is machined by a turning process with the inside diameter reference of the inlay processed portion (the turning machine: Model SPA-5 manufactured by Shoun Kosakusho Inc.) to obtain a cylindrical substrate A-1 having a surface roughness R_z (10 points surface roughness) of $0.7\text{ }\mu\text{m}$ and a cylindricity of $8\text{ }\mu\text{m}$.

[0194] Definition of Surface Roughness at 10 Points R_z and Measurement Method thereof

The surface roughness at 10 points Rz was measured in accordance with JIS B0601-1982 using a reference length of 0.25 mm. Thus, Rz is a difference between an average of the heights of the highest 5 peaks and an average of the depths of the lowest 5 valleys present in a reference length of 0.25 mm of the surface profile.

[0195] Rz was measured using a contact surface roughness tester (Surfcorder SE-30H by Kosaka Laboratory Ltd.). Any other tester capable to give same results within an error range may be employed.

[0196] b. Manufacturing Method of Cylindrical Substrate A-2

The above procedures for the manufacture of cylindrical substrate A-1 were repeated in the same manner as described except that a supporting member having a length of 214 mm ($0.60 \times L$) was used, thereby obtaining a cylindrical substrate A-2 having a 10-point surface roughness Rz of 0.7 μm and a cylindricity of 25 μm .

[0197] c. Manufacturing Method of Cylindrical Substrate A-3

The above procedures for the manufacture of cylindrical substrate A-1 were repeated in the same manner as described except that a supporting member having a length of 143 mm ($0.40 \times L$) was used, thereby obtaining a cylindrical substrate A-3 having a 10-point surface roughness Rz of 0.7 μm and a cylindricity of 35 μm .

[0198] d. Manufacturing Method of Cylindrical
Substrate A-4

The above procedures for the manufacture of cylindrical substrate A-1 were repeated in the same manner as described except that a supporting member having a length of 332 mm (0.93×L) was used, thereby obtaining a cylindrical substrate A-4 having a 10-point surface roughness Rz of 0.7 μm and a cylindricity of 28 μm .

[0199] e. Manufacturing Method of Cylindrical
Substrate B-1 (gripped from outside-out of the invention)

The supporting member was not inserted into the cylindrical substrate, but was placed on a gripping member, that is, a fixing V-reception stand 30 from outside as shown in FIG. 6 (an example of the inlay process for the substrate gripped from outside), and then fixed by a pressing V-reception holder 31 on a periphery of the cylindrical substrate 11. Thereafter, the inlay process was performed by rotary drive turning bites 32 (a precision CNC both-edge machining device: model UB-600 manufactured by EGURO Inc.) on both of the right and left sides. Except that, the above procedures for the manufacture of cylindrical substrate A-1 were repeated in the same manner. The cylindrical substrate B-1 obtained has a 10-point surface roughness Rz of 0.7 μm and a cylindricity of 45 μm .

[0200] 2. Manufacture of Photoreceptor:

The term "parts" represents "parts by mass".

65

[0201]

Preparation of Photoreceptor 1

The cylindrical substrate A-3 was washed and applied with an electroconductive coating liquid having a composition shown below to form an electroconductive layer having a thickness of 15 μm (on dry basis).

<Electroconductive Layer (PCL) Composition Liquid>

Phenol resin	160 parts
Electroconductive titanium oxide	200 parts
Methyl cellosolve	100 parts

An undercoat coating liquid having a composition shown below was applied by an immersion coating method to form an undercoat layer (UCL) having a thickness of 1.0 μm .

[0202]

<Undercoat Layer (UCL) Composition Liquid>

Polyamide resin (Amilan CM-8000: manufactured by Toray Corp.)	60 parts
Methanol	1600 parts
1-butanol	400 parts

A charge generation layer coating liquid was prepared by dispersing a composition shown below using a sand mill for 10 hours. The coating composition was coated by means of an immersion coating method on the above-described undercoat layer to form a charge generation layer having a thickness of 0.2 μm on dry basis.

[0203]

<Charge Generation Layer (CGL) Composition Liquid>

Y-type titanyl phthalocyanine	60 parts
Silicone resin solution (KR 5240, 15% xylene butanol solution, manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	700 parts
2-butanone	2000 parts

A charge transport layer coating liquid was prepared by dissolving a composition shown below. The coating composition is applied onto the above-described charge generation layer by a coating amount controlling circular coating device, as described in JP-Tokukaisyo 58-189061, to form a charge transport layer having a thickness of 20 μm , thereby obtaining a photoreceptor 1 having a cylindricity of 35 μm .

[0204]

<Charge Transport Layer (CTL) Composition Liquid>

Charge transport material (N-(4-methylphenyl)-N-{4-(β -phenylstyryl)-phenyl}-p-toluidine)	200 parts
Bisphenol Z type polycarbonate (Eupilon Z300 manufactured by Mitsubishi Gas Chemical Corporation)	300 parts
1,2-dichloroethane	2000 parts

Preparation of Photoreceptor 2

The cylindrical substrate A-4 was washed and applied with an undercoat coating liquid having a composition shown

below, followed by drying at 150°C for 30 minutes to form an undercoat layer having a thickness of 1.0 μm .

<Undercoat Layer (UCL) Composition Liquid>

Zirconium chelate ZC-540 manufactured by Matsumoto Seiyaku Co., Ltd.)	200 parts
Silane coupling agent KBM-903 manufactured by Shin-Etsu Kagaku Co., Ltd.)	100 parts
Methanol	700 parts
Ethanol	300 parts

A charge generation layer coating liquid was prepared by dispersing a composition shown below using a sand mill for 10 hours. The coating composition is coated by means of an immersion coating method on the above-described undercoat layer to form a charge generation layer having a thickness of 0.2 μm .

[0205]

<Charge Generation Layer (CGL) Composition Liquid>

Y-type titanyl phthalocyanine	60 parts
Silicone resin solution (KR 5240, 15% xylene butanol solution, manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	700 parts
2-butanone	2000 parts

A charge transport layer coating liquid was prepared by dissolving a composition shown below. The coating composition is applied onto the above-described charge generation layer by a coating amount controlling circular

coating device to form a charge transport layer having a thickness of 20 μm , thereby obtaining a photoreceptor 2 having a cylindricity of 29 μm .

<Charge Transport Layer (CTL) Composition Liquid >

Charge transport material (N-(4-methylphenyl)-N-(4-(β -phenylstyryl)-phenyl)-p-toluidine)	200 parts
Bisphenol Z type polycarbonate (Eupilon Z300 manufactured by Mitsubishi Gas Chemical Corporation)	300 parts
1,2-dichloroethane	2000 parts

Preparation of Photoreceptor 3

An overcoat layer coating liquid was prepared by mixing and dissolving a composition shown below and applied onto the CTL of the photoreceptor 2.

[0206]

<Overcoat Layer (OCL) Composition Liquid >

A polysiloxane resin (10 parts) having 80 mole % of methylsiloxane units and 20 mole % of methyl-phenylsiloxane units was mixed with 10 parts of molecular sieve 4A, and the resultant mixture was allowed to quiescently stand for 15 hours and then dehydrated. The resultant resin was dissolved in 10 parts of toluene, to which 5 parts of methyltrimethoxysilane and 0.2 part of dibutyl tin acetate were added to prepare a uniform solution. To this solution 6 parts of dihydroxymethyltriphenylamine is added to obtain an overcoat layer coating liquid. The liquid was prepared

69

and applied by the coating amount controlling circular coating device, followed by thermal curing at 120°C for 1 hour to form an overcoat layer with a thickness of 2 μm , thereby obtaining a photoreceptor 3 having a cylindricity of 30 μm .

[0207]

Preparation of Photoreceptor 4

The cylindrical substrate A-1 obtained above was washed and applied by an immersion method with the undercoat layer coating liquid to form an undercoat layer having a thickness of 2 μm .

[0208]

<Undercoat Layer (UCL) Composition Liquid >

The undercoat dispersion liquid was diluted with the same mixing solvent to two parts, then allowed to stand a night and filtrated to obtain an undercoat layer coating liquid. (Filter: manufactured by Nippon Paul Co., RIGIMESH FILTER: nominal filtration accuracy of 5 μm , 5x10⁴Pa)

[0209]

Undercoat Dispersion Liquid

Polyamide resin CM8000 (produced by Toray Co. Ltd.)

1 part

Titanium oxide SMT500SAS (produced by Teika Co., Ltd., subjected to surface treatment by silica, alumina and methyl hydrogen polysiloxane)

3.0 parts

Methanol

10 parts

The above composition was dispersed for 10 hours using a sand mill in a batch mode to obtain an undercoat layer coating liquid.

[0210] The following composition liquids were mixed and dispersed with a sand mill to obtain a charge generation layer coating liquid. The charge generation layer coating liquid was applied by an immersion method to form a charge generation layer having a thickness of 0.3 μm on dry basis onto the above-described undercoat layer.

[0211]

<Charge Generation Layer (CGL) Composition Liquid >

Y type oxytitanyl phthalocyanine (maximum peak angle of X-ray diffraction by character X-ray (CuK α -ray) $2\theta = 27.3$ degrees) 20 parts

Polyvinyl butyral (#6000-C manufactured by Denki Kagaku Kogyo Co.) 10 parts

t-Butyl acetate 700 parts

4-Methoxy-4-methyl-2-pentanone 300 parts

A charge transport layer coating liquid was prepared by mixing and dissolving a composition shown below. The coating composition was applied onto the above-described charge generation layer using a circular amount controlling type coating device to form a charge transport layer having a thickness of 24 μm , thereby obtaining a photoreceptor 4 having a cylindricity of 15 μm .

<Charge Transport Layer (CTL) Composition Liquid >

Charge transport material (N-(4-methylphenyl)-N-{4-(β -phenylstyryl)-phenyl}-p-toluidine) 75 parts

Bisphenol Z type polycarbonate (Eupilon Z300 manufactured by Mitsubishi Gas Chemical Corporation) 100 parts

Methylene chloride 750 parts

Preparation of Photoreceptor 5

A photoreceptor 5 was prepared in the same manner as that for photoreceptor 4, except that the cylindrical substrate A-2 was substituted for the cylindrical substrate A-1, thereby obtaining a photoreceptor 5 having a cylindricity of 26 μm .

[0212]

Preparation of Photoreceptor 6 (Comparative Example 1)

A photoreceptor 6 was prepared in the same manner as that for photoreceptor 4, except that the cylindrical substrate B-1 was substituted for the cylindrical substrate A-1, thereby obtaining a photoreceptor 5 having a cylindricity of 43 μm .

[0213]

Preparation of Toner and Developer

(Example 1 of preparation of latex)

Into a 5,000 ml separable flask equipped with a stirrer, a temperature sensor, a cooling tube and a nitrogen gas feeder, a solution prepared by dissolving 7.08 g of an anionic surface active agent (sodium

dodecylbenzenesulfonate: SDS) in 2,760 g of ion exchanged water was added. The inside temperature was raised to 80°C under a nitrogen gas flow while stirring at 230 rpm. The compound represented by the aforementioned formula 19 (72.0 g) was added to a monomer mixture comprising 115.1 g of styrene, 42.0 g of n-butyl acrylate and 10.9 g of methacrylic acid. The mixture was then heated at 80°C to dissolve the solids to obtain a monomer solution.

[0214]

The heated monomer solution was mixed with and dispersed into the heated surface active agent solution using a mechanical type dispersing device provided with a circulation channel to obtain a dispersion containing emulsified particles having a uniform dispersion particle diameter. Subsequently, a solution prepared by dissolving 0.84 g of a polymerization initiator (potassium persulfate: KPS) in 200 g of ion exchanged water was added to the dispersion, and the resulting mixture was subjected to polymerization at 80°C for 3 hours with stirring, thereby obtaining latex particles.

[0215]

Subsequently, a solution prepared by dissolving 7.73 g of the polymerization initiator (KPS) in 240 ml of ion exchanged water was added to the latex particles, to which, after 15 minutes at 80°C, a monomer mixture solution comprising of 383.6 g of styrene, 140.0 g of n-butyl

acrylate, 36.4 g of methacrylic acid and 14.0 g of n-octyl 3-mercaptopropionate was added dropwise over 120 minutes. After the dropwise addition, the resulting mixture was subjected to polymerization while stirring for 60 minutes, and then cooled to 40°C, thereby obtaining latex particles (Latex 1).

[0216] Preparation Example of Toner

Preparation of Colored Particles 1Bk

In 160 ml of deionized water were dissolved 9.2 g of sodium n-dodecylsulfate with stirring. While stirring the resulting solution, 20 g of carbon black, "Regal 330R" (produced by Cabot Corp.) were gradually added, and subsequently dispersed employing a stirring unit, "CLEARMIX". The above described dispersion was measured with an electrophoresis light scattering photometer "ELS-800" (produced by OTSUKA ELECTRONICS CO., LTD.) for the particle diameter to reveal that the weight average particle diameter was 112 nm. This dispersion is referred to as "Colorant Dispersion 1".

[0217]

Into a 5-liter four-necked flask equipped with a temperature sensor, a cooling tube, a nitrogen gas feeder, and a stirrer, 1250 g of "Latex 1" obtained above, 2000 ml of ion exchanged water and "Colorant Dispersion 1" were added to stir. The temperature was increased to 30°, to which 5 mole/l aqueous sodium hydroxide solution was added

to adjust the pH to 10.0.

[0218]

Then, an aqueous solution prepared by dissolving 52.6 g of magnesium chloride tetrahydrate in 72 ml of ion exchanged water was added at 30°C through 5 minutes. After allowing the resulting mixture to stand as such for 2 minutes, the temperature was increased to 90° through 5 minutes (at a heating rate of 12°C/minute). While maintaining the mixture in this state, the diameter of coalesced particles was measured employing a "Coulter Counter TA-II". When the volume average particle diameter reached 4.3 μm , the growth of particles was terminated by the addition of an aqueous solution prepared by dissolving 115 g of sodium chloride in 700 ml of ion exchanged water. While maintaining the temperature at 85°C \pm 2°C, the mixture was further stirred for 8 hours to effect salting out/fusion.

[0219]

Thereafter, the temperature was decreased to 30°C at a cooling rate of 6°C/minute. Then hydrochloric acid was added to adjust the pH to 2.0, and stirring was terminated. The resulting coalesced particles were collected by filtration, and repeatedly washed. Washed particles were then dried by warm air at 40°C to obtain colored particles designated as "Colored Particles 1Bk."

[0220]

Preparation of Colored Particles 2Bk to 11Bk

Colored particles 2Bk to 11Bk were prepared in the same manner as that for Colored Particle 1Bk, except that the production conditions were changed as summarized in Table 1, thereby obtaining Colored Particles 2Bk to 11Bk.

[0221]

[Table 1]

COLORED PARTICLE NO.	AMOUNT OF MAGNESIUM CHLORIDE	HEATING RATE	SALTING OUT/FUSION		PARTICLE DIAMETER WHEN STOPPING GROWTH (μ m)
			LIQUID TEMPERATURE	HOLDING TIME	
COLORED PARTICLE 1Bk	52.6g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	4.3
COLORED PARTICLE 2Bk	52.6g	20°C/MIN	90 \pm 2°C	6 HOURS	4.3
COLORED PARTICLE 3Bk	52.6g	5°C/MIN	90 \pm 2°C	6 HOURS	4.1
COLORED PARTICLE 4Bk	26.3g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	4.3
COLORED PARTICLE 5Bk	78.9g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	4.3
COLORED PARTICLE 6Bk	52.6g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	3.5
COLORED PARTICLE 7Bk	38.6g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	3.4
COLORED PARTICLE 8Bk	78.9g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	3.2
COLORED PARTICLE 9Bk	52.6g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	5.6
COLORED PARTICLE 10Bk	45.8g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	6.8
COLORED PARTICLE 11Bk	52.6g	12°C/MIN	85 \pm 2°C	8 HOURS	8.9

[0222]

Colored Particles 1Bk through 11Bk were each mixed with 1 % by mass of hydrophobic silica (number average primary particle diameter: 12 nm, degree of hydrophobicity: 68) and 1 % by mass of hydrophobic titanium oxide (number average primary particle diameter: 20 nm, degree of hydrophobicity: 63) using a Henschel mixer to obtain Toners 1Bk through 11Bk whose particle diameter distribution characteristics were as shown in Table 2. Toners 1Bk through 11Bk was mixed with a silicone-coated carrier to

obtain two-composition Developers 1Bk through 11Bk, respectively.

[0223]

The average particle diameter and particle distribution characteristics of toners are substantially the same as those of the corresponding colored particles to which the external additive has not yet been mixed.

[0224]

[Table 2]

TONER NO.	50% VOLUME AVERAGE PARTICLE DIAMETER (Dv50) (μ m)	50% NUMBER AVERAGE PARTICLE DIAMETER (Dp50) (μ m)	Dv50/Dp50	CUMULATIVE 75% VOLUME PARTICLE DIAMETER (Dv75) (μ m)	CUMULATIVE 75% NUMBER PARTICLE DIAMETER (Dp75) (μ m)	Dv75/Dp75	NUMBER % OF PARTICLES WITH DIAMETER OF $0.7 \times Dp50$ OR LESS
TONER 1Bk	4.6	4.3	1.07	4.1	3.8	1.08	7.8
TONER 2Bk	4.8	4.5	1.07	4.2	3.7	1.14	5.5
TONER 3Bk	4.4	4.0	1.10	4.0	3.4	1.18	8.2
TONER 4Bk	4.6	3.7	1.24	4.0	3.1	1.29	13.6
TONER 5Bk	4.7	4.3	1.09	4.1	3.6	1.14	6.3
TONER 6Bk	3.5	3.1	1.13	3.1	2.8	1.11	6.8
TONER 7Bk	3.8	3.4	1.12	3.3	2.7	1.23	12.4
TONER 8Bk	3.6	3.3	1.09	3.1	2.8	1.11	6.3
TONER 9Bk	5.8	5.3	1.09	5.1	4.5	1.13	8.4
TONER 10Bk	7.1	6.4	1.11	6.3	5.3	1.19	11.0
TONER 11Bk	9.3	8.8	1.06	7.9	6.9	1.14	6.3

[0225]

Evaluation

The Photoreceptors 1 through 6 and Developers 1Bk through 11Bk were combined as shown in Table 3. Each of the combinations was evaluated employing a digital copier Konica "Sitios 7075" manufactured by Konica Corp as a copier for evaluation. The copier was adapted to perform a process including corona charging, laser exposure, reversal

development, electrostatic transfer, claw separation blade cleaning and cleaning utilizing a supplementary brush roller and operated at a printing rate of 75 sheets/minute. Cleaning properties and images were evaluated by copying an original document having four equal quarter parts of a text having a pixel ratio of 7 percent, a portrait, a solid white image, and a solid black image, employing A4 neutral paper sheets. The original document was continuously copied employing 200,000 sheets at high temperature and high humidity (30°C and 80 percent relative humidity) which were assumed to be the severest conditions, and the resulting halftone, solid white images and solid black images were evaluated. Incidentally, prior to initial printing, the photoreceptor was fitted with the cleaning blade by dusting the photoreceptor surface with setting powder. Thereafter, 200,000 copies were produced. Evaluation items as well as evaluation criteria are shown below.

[0226]

[Table3]

COMBINATION NO.	PHOTORECEPTOR NO.	CYLINDRICITY OF PHOTORECEPTOR	DEVELOPER NO. (=TONER NO.)
1	4	15	1Bk
2	4	15	2Bk
3	4	15	3Bk
4	4	15	4Bk
5	4	15	5Bk
6	4	15	6Bk
7	4	15	7Bk
8	4	15	8Bk
9	4	15	9Bk
10	4	15	10Bk
11	4	15	11Bk
12	1	35	2Bk
13	2	29	2Bk
14	3	30	2Bk
15	5	26	2Bk
16	6	43	2Bk

[0227]

Evaluation Item and Evaluation Criteria

Image Density: (Measurement was carried out by using a reflection densitometer RD-918 (manufactured by Macbeth Co., Ltd.) in terms of relative reflection density with the reflection density of white paper as "0". Evaluates initial copy and 200,000th copy.)

- ◎ : 1.2 or more in both initial and 200,000th copies
(excellent)
- : 1.0 or more but less than 1.2 in both initial and
200,000th copies (acceptable in practical use)
- ×: less than 1.0 in at least one of initial and
200,000th copies (unacceptable in practical use):

Fog: evaluated by a solid white image density

A density of copy paper without having been printed (blank paper) was measured at 20 points for absolute image density using Macbeth reflection densitometer "RD-918" and the average value of the 20 measured values was calculated as a blank density. Next, a white image was copied on a copy paper and the copy was measured at 20 points for absolute image density in the same manner as above (initial copy and 200,000th copy). The difference between the sample density and the blank density was calculated from which the fog was evaluated based on the following ratings.

[0228]

- ⊙ : 0.005 or less in both initial and 200,000th copies
(excellent)
- : 0.01 or less but greater than 0.005 in both initial and 200,000th copies (acceptable in practical use)
- ✕ : greater than 0.01 (unacceptable in practical use)

Resolution: (evaluated based on legibility of character images)

- ⊙ : No difference in resolution is seen between the image of the initial copy and the image of the 200,000th copy
- : Sight deterioration in resolution is seen after the 200,000th copy of half tone image
- ✕ : Significant deterioration in resolution is seen after 200,000th copy of half tone image

Halftone image unevenness:

Unevenness of a halftone image was evaluated by measuring a density difference (ΔHD = maximum density - minimum density) of a halftone image (an uniform image having a density of around 0.2) of the 200,000th copy. A density of copy paper without having been printed (blank paper) was measured at 20 points for absolute image density by use of Macbeth reflection densitometer "RD-918" and let the average value be a blank paper density. Next, measurement was carried out in a similar manner at 20 points to determine an absolute image density.

[0229]

- ◎ : ΔHD is 0.05 or less (excellent)
- : ΔHD is greater than 0.05 but less than 0.1 (acceptable in practical use)
- × : ΔHD is 0.1 or more (unacceptable in practical use)

Toner transferability:

Toner removed by the cleaning unit was collected in a bag without being recycled to the developing unit. The toner transferability was calculated according to the following formula:

[0230]

Toner transferability (%) = $\{1 - (\text{amount of toner collected}) / (\text{amount of toner consumed})\} \times 100$

Cleaning efficiency:

After 100,000 copies had been produced, 10 copies were continuously produced using A3 copy papers. Whether or not cleaning failure occurred was determined by observing the background portions of the 10 copies. Similar measurement was carried out after the production of 200,000 copies. Cleaning efficiency was evaluated according to the following ratings:

- ⊙ : No cleaning failure (passage of toner particles through the cleaning unit without being removed) was observed even after 200,000 copies
- : No cleaning failure (passage of toner particles through the cleaning unit without being removed) was observed after 100,000 copies
- ×: Cleaning failure occurred before 100,000 copies

Other evaluation conditions:

In the above measurements, the other evaluation conditions using the copier "Sitios 7075" were set as follows.

[0231]

Charging condition:

Charging device was a scorotron charger. Initial charge potential was at -750 V.

Exposure condition:

Exposure amount was set to provide a potential of the exposed area of -150 V.

[0232]

Development condition:

DC bias voltage was set at -550 V. The developer used is for toners comprising a carrier having a ferrite core surrounded by a silicone coating, a colorant such as carbon black or the like with styrene-acryl based resins as a main material, a charge control agent, a colorant particle comprised of a low-molecular polyofelin, which is externally added with titanium, alumina or the like.

[0233]

Transfer condition:

Corona charging method was used.

Cleaning condition:

A cleaning blade having a hardness of 70, an impact resiliency of 65 %, a thickness of 2 mm and a free length of 9 mm was disposed in a counter direction in pressure contact with the photoreceptor at a linear pressure of 18 N/m using a weight.

[0234]

The results of evaluation are shown in Table 4.

[0235]

[Table 4]

COMBINATION NO.	IMAGE DENSITY	FOG	RESOLUTION	CLEANING EFFICIENCY	HALFTONE UNEVENNESS	TONER TRANSFERABILITY (%)	REMARKS
1	•	•	•	•	•	92	WITHIN THE PRESENT INVENTION
2	•	•	•	•	•	94	WITHIN THE PRESENT INVENTION
3	•	•	•	•	•	91	WITHIN THE PRESENT INVENTION
4	◦	•	x	x	x	78	OUTSIDE THE PRESENT INVENTION
5	•	•	•	•	•	89	WITHIN THE PRESENT INVENTION
6	•	•	•	•	•	88	WITHIN THE PRESENT INVENTION
7	◦	•	◦	x	◦	83	OUTSIDE THE PRESENT INVENTION
8	•	•	•	•	•	91	WITHIN THE PRESENT INVENTION
9	•	•	•	•	•	92	WITHIN THE PRESENT INVENTION
10	•	•	◦	x	◦	85	OUTSIDE THE PRESENT INVENTION
11	•	•	•	◦	•	92	WITHIN THE PRESENT INVENTION
12	◦	•	◦	•	◦	88	WITHIN THE

							PRESENT INVENTION
13	•	•	•	•	•	92	WITHIN THE PRESENT INVENTION
14	•	•	•	•	•	89	WITHIN THE PRESENT INVENTION
15	•	•	•	•	•	92	WITHIN THE PRESENT INVENTION
16	°	•	°	x	x	82	OUTSIDE THE PRESENT INVENTION

[0236]

As will be evident from Table 4, combination Nos. 1-3, 5, 6, 8, 9 and 11-15 in which a cylindrical photoreceptor having a cylindricity of 5 to 40 μm is used in conjunction with a toner having the following specific particle diameter distribution characteristics (1) to (3) exhibit superior image density, resolution, cleaning efficiency, halftone evenness and toner transferability as compared with combination Nos. 4, 7 and 10 which do not meet with the these conditions. Even though the toner used in Combination 16 meets with the above conditions (a)-(c), the cylindrical photoreceptor 6 used has a cylindricity of 43 μm , the resolution, cleaning efficiency, halftone evenness and toner transferability are inferior to the inventive combinations.

(1) The ratio (Dv50/Dp50) of a 50% volume particle

diameter (Dv50) to a 50% number particle diameter (Dp50) is 1.0 to 1.15.

(2) The ratio (Dv75/Dp75) of a cumulative 75% volume particle diameter from the largest particle diameter of the toner particle (Dv75) to a cumulative 75% number particle diameter from the largest particle diameter of the toner particle (Dp75) is 1.0 to 1.20.

(3) The toner particles having a particle diameter of $0.7 \times Dp50$ or less accounts for 10 % by number or less of a total number of the toner particles.

[0237]

[EFFECT OF THE INVENTION] As has been apparent from the examples described above, in the image forming method meeting the conditions of the invention, the electrophotographic image forming in which a small toner is used can attain good cleaning efficiency and can afford sharp images having good image evenness.

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

[FIG. 1] This is a schematically front view illustrating a photoreceptor according to the invention.

[FIG. 2] These are for explaining the manufacturing steps of a cylindrical substrate in the order of (a) and (b).

[FIG. 3] (a) is a perspective view showing a supporting member, and (b) is a sectional view showing a pressure controlling means for a supporting member.

[FIG. 4] This is a sectional view of a cylindrical substrate, on an outer surface of which a photosensitive layer is applied.

[FIG. 5] This is a sectional view illustrating an example of an image forming apparatus for carrying out the image forming method according to the invention.

[FIG. 6] This shows an example of an inlay process in a substrate supported from outside.

[Explanation of Reference Numeral]

- 3 supporting member
- 4 pressure variable section
- 4-1 center rod with a taper
- 10 electrophotographic photoreceptor
- 11 cylindrical substrate
- 12a, 13a thin wall portion (inlay processed portion)
- 14, 15 flange
- 16 photosensitive layer